



ÚPRAVA NANOVLÁKENNÉ VRSTVY PRO APLIKACI MEMBRÁNOVÉHO FILTRU

Diplomová práce

Studijní program: N3108 - Průmyslový management

Studijní obor: 3106T014 - Produktový management -Textil

Autor práce: **Veronika Skalová**

Vedoucí práce: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

MODIFICATION OF NANOFIBER LAYERS FOR USE AS MEMBRANE FILTER

Diploma thesis

Studyprogramme: N3108 - Industrial Management
Studybranch: 3106T014- Product Management - Textile
Author: **Veronika Skálová**
Supervisor: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Skalová**
Osobní číslo: **T11000133**
Studijní program: **N3108 Průmyslový management**
Studijní obor: **Produktový management - Textil**
Název tématu: **Úprava nanovláknenné vrstvy pro aplikaci membránového filtru**
Zadávací katedra: **Katedra hodnocení textilií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Studujte problematiku filtrace vody s důrazem na použití membránových čistitelných filtrů. Studujte technologie výroby vláknenných filtrů a jejich struktury.
2. Studujte technologii přípravy nanovláknenných vrstev a jejich strukturu s důrazem na velikost pórů.
3. Proveďte analýzu velikostí pórů komerčně používané membrány a komerčně vyráběných nanovláknenných vrstev.
4. Optimalizujte velikost pórů nanovláknenné vrstvy tak, aby odpovídala komerčně používané membráně.
5. Vyhodnoťte průběžná měření velikostí pórů, permeabilitu připravených vzorků a filtrační vlastnosti, případně čistitelnost připraveného materiálu.
6. Diskutujte možnosti aplikace získaných struktur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: 50 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Wakeman R. J., Tarleton E.S.: Filtration. Elsevier Avanced Technology, Oxford, UK, 1999, ISBN: 1856173453.
2. ASTM F 316-03. Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. American Standard, ASTM Intenational 2005


Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jakub Hruza, Ph.D.


Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání diplomové práce: 1. června 2013

Termín odevzdání diplomové práce: 6. ledna 2014


Ing. Jana Drašková, Ph.D.
děkanka




doc. Ing. Vladimír Bajtko, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. září 2013

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

V této části práce bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jakobovi Hrůzovi Ph.D. za jeho odborné vedení, ochotu, trpělivost a čas který mi věnoval v rámci řešení této práce. Dále bych chtěla poděkovat všem lidem, u kterých jsem hledala radu či pomoci. Také děkuji své rodině a přátelům za podporu během studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá úpravou nanovlákněné vrstvy a vývojem vhodného membránového filtru určeného k úpravě vody. Cílem práce je optimalizace velikosti pórů nanovlákněné vrstvy tak, aby odpovídala parametrům komerčně používané membrány a zároveň vykazovala nižší tlakový spád.

Práce obsahuje dvě hlavní části – rešeršní část a experimentální část. Pro lepší pochopení práce jsou nejprve v rešeršní části charakterizovány pojmy kapalinová filtrace, porozita, proudění kapaliny porézním prostředím a membránová filtrace. Dále práce popisuje možnosti výroby nanovlákněné vrstvy a její potenciál při výrobě membránového filtru.

V experimentální části je popsán princip výroby vzorků, analyzuje se a vyhodnocuje se koeficient propustnosti a velikost průměrného a maximálního póru z dat získaných na přístroji Makropulos 55, který využívá metodu Bublínkového testu. Vyhodnocování dat probíhá s ohledem na filtrační vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Kapalinová filtrace

Porozita

Bublínková metoda

Membránová filtrace

Nanovlákněná vrstva

ANNOTATION

This thesis deals with the modification of the nanofiber layer and with the development of a suitable membrane filter intended for water treatment. The goal is optimizing the pore size of the nanofiber layer to match the parameters of the commercially used membranes and also to show a lower pressure drop.

The thesis contains two main parts - the research part and the experimental part. In the research section terms such as liquid filtration, porosity, fluid flow in porous environment and membrane filtration are characterized for better understanding of experimental part. Further it describes possibilities in the production of nanofibers and their potential in the membrane filter production.

The experimental part deals with the principle of samples production which are analyzed and evaluated based on the permeability coefficient and the average and maximum pore size. The measurements were obtained on the device Macropulos 55, which uses the method of the bubble test. Evaluation of the data is performed regard to filtration properties.

KEY WORDS:

Liquid filtration

Porosity

Bubble point method

Membrane filtration

Nanofiberlayer

Obsah

1 ÚVOD	12
2 REŠERŠNÍ ČÁST	13
2.1 Filtrace vody	13
2.1. Kapalinová filtrace	14
2.2 Rozdělení filtrace	15
2.2.1 Povrchová filtrace	15
2.2.2 Hlubková filtrace	16
2.4 Modely filtrace	17
2.5 Porozita a velikost pórů	19
2.6 Proudění kapaliny porézním prostředím	23
2.6.1 D'Arcyho zákon	23
2.7 Faktory ovlivňující filtrační proces	24
2.8 Membránová filtrace	26
2.8.1 Mikrofiltrace	26
2.8.2 Ultrafiltrace	27
2.8.3 Nanofiltrace	27
2.8.4 Reverzní osmóza	27
2.9 Typy membrán, jejich vlastnosti, membránové moduly	28
2.10 Metody odstraňování filtračního koláče	31
2.10.1 Metody vyžadující přerušení procesu	32
2.10.2 Metody nevyžadující přerušení procesu	33
2.11 Výhody a nevýhody membránových procesů	34
2.12 Využití nanovláken při kapalinové filtraci	35
2.13 Výroba nanovláken	35
2.13.1 Elektrostatické zvlákňování	36
2.13.2 Technologie Nanospider™	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1 Popis experimentu	39
3.2 Popis a parametry použitých nanovláknenných vrstev	41
3.3 Popis a parametry vzorků	42
3.4 Popis a parametry použitých měřicích zařízení	44
4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	48
4.1 Měření velikosti pórů membrány z BMTO Group a.s.	48
4.2 Vyhodnocení série „A“	49

4.2.1 Velikost maximálního a průměrného průtočného póru	49
4.2.2 Tlaková charakteristika	50
4.2.3 Permeabilita	52
4.3 Vyhodnocení série „C“	54
4.3.1 Velikost maximálního a průměrného průtočného póru	55
4.3.2 Tlaková charakteristika	56
4.3.3 Permeabilita	58
5. ZÁVĚR	61
POUŽITÁ LITERATURA	64
SEZNAM TABULEK	67
SEZNAM OBRÁZKŮ	67
SEZNAM PŘÍLOH	68

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	... plocha [m^2]
d	... průměr [m]
h	... tloušťka filtru [m]
k	... koeficient propustnosti [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]
m	... plošná hmotnost [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]
mm	... milimetr
nm	... nanometr
p	... tlak [Pa]
Δp	... rozdíl tlaků nad a pod membránou [Pa]
PA	... polyamid
$PA6$... polyamid 6
Q	... průtok porézním prostředím [l/min]
Re	... Reynoldsovo číslo [-]
r_p	... poloměr kapilárního póru [m]
SEM	... skenovací elektronová mikroskopie
T	... teplota [$^{\circ}\text{C}$]
V	... objem [l]
V_c	... celkový objem [l]
x	... velikost obtékaných částic
γ	... povrchové napětí kapaliny [mN/m]
η	... viskozita kapaliny [$\text{Pa} \cdot \text{sec}$]
μm	... mikrometr
μ	... zaplnění
ψ	... porozita
ρ_k	... hustota kapaliny [kg/m^3]
Θ	... úhel smáčení

1 ÚVOD

Voda je nejrozšířenější látka na celé naší planetě, bez které by samotný život nemohl vzniknout ani existovat. Doprovází nás prakticky na každém kroku, ale bohužel ne každému je voda dostupná ve kvalitě, kterou by potřeboval. Za poslední století vzrostl trojnásobně počet obyvatel a tím vzrostla i několikanásobně spotřeba vody. To má za následek úbytek vody a bohužel i postupné zhoršování její kvality. Zhoršování kvality vody se úměrně zvyšuje s rostoucím počtem obyvatel a se stále se rozšiřujícím průmyslem. Z tohoto důvodu je naším cílem zefektivnit filtraci vodních zdrojů.

Na filtrační materiály určené k filtraci vody jsou kladeny stále vyšší požadavky. Hlavním ukazatelem efektivity filtrace je velikost pórů filtračního média. Velikost pórů nám udává velikost filtrovaných částic, které budou filtrem zachyceny a které naopak póry propustí. Trendem v kapalinové filtraci je tvorba filtru s co nejmenšími póry. Velikým přínosem v oblasti kapalinové filtrace byl objev nanovláken prof. Jirsákem z roku 2003, která do dnešního dne prošla značným rozvojem. Velikým přínosem nanovláken v oblasti filtrace je především to, že lze dosáhnout stejné efektivity filtrace za použití nižšího tlakového spádu, než jak tomu bylo u dosud používaných technologií. Z nanovláken lze tedy vyrobit efektivnější filtr schopný filtrovat velice malé částice, zároveň klade menší odpor na proudění kapaliny, tím méně zatěžuje čerpadla, klesá spotřeba energie a s ní související náklady na provoz filtrační jednotky a zvýšení životnosti filtru.

Tato diplomová práce se zabývá filtrací kapalin se zaměřením na mikrofiltraci. Hlavním cílem práce je optimalizace pórů nanovláknenné vrstvy tak, aby odpovídala velikosti pórů komerčně používané membrány a zároveň vykazovala nižší tlakový spád. Důvodem minimalizace pórů je lepší účinnost filtrace a schopnost nanovláknenného filtru zachytávat separované částice na jeho povrchu z důvodu možnosti jeho následné čistitelnosti. Výhodou takového mikrofiltru by měla být vyšší propustnost při zachování filtrační účinnosti.

2 REŠERŠNÍ ČÁST

Tato kapitola je věnována popisu filtrace kapalin se zaměřením na filtraci pomocí membránových filtrů. Jsou zde popsány modely filtrace a faktory ovlivňující celkový filtrační proces. Dále je práce zaměřena na membránové filtry, jejich vlastnosti a vybrané možnosti výroby membránového filtru s použitím nanovláken.

2.1 Filtrace vody

Voda je kapalina podmiňující život na naší planetě. Pokrývá 2/3 povrchu Země. Ovlivňuje ji okolní prostředí, ať už se jedná o jiné elementy a organismy, s nimiž přichází do styku, nebo o paprsky a vibrace, které významně mění některé její vlastnosti a to především kvalitu. Kvalita vody je posuzována z fyzikálního, chemického a biologického hlediska. Surová voda obsahuje nežádoucí látky jako je železo, mangan, alkalické kovy, plyny, různé mikroorganismy a jemné částice, které musí být z vody odstraněny. Právě filtrace vody je jedním z technologických procesů úpravy vody, při kterém dochází k odstranění těchto nežádoucích složek.

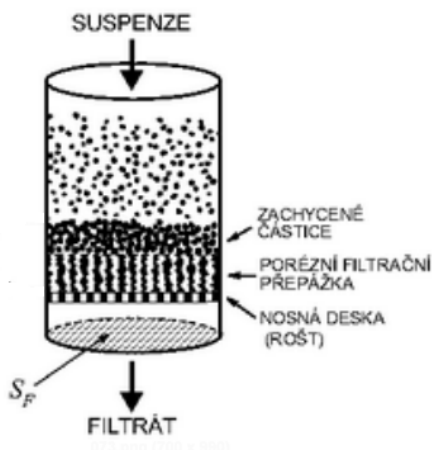
Filtrace vody prošla za posledních 50 let značným vývojem jak po stránce technologické, tak po stránce materiálové a stále se hledají nové cesty zlepšování procesu. Zušlechťování vody filtrací je jedním ze základních prvků úprav vody a zlepšování její jakosti. Filtrace patří k závěrečné operaci při úpravě vody. Filtrační proces lze rozdělit do několika následujících kroků, mezi které patří předúprava, filtrace a konečná úprava. Jednotlivé kroky se mezi sebou mohou dle potřeby měnit či opakovat.

Předúprava je nejčastěji používána k usnadnění filtrace, abychom zabránili nežádoucímu zanášení filtračního média. Způsobuje změnu vlastností suspenze fyzikálními či chemickými prostředky za účelem zvýšení efektivity filtrace. Při filtraci dochází k oddělení nežádoucích látek z filtrované kapaliny. Následná úprava vede ke zlepšení kvality filtrovaných částic nebo filtrátu. Nejčastěji se jedná o opakované čištění přes jemné filtry za účelem odstranění jemnějších nečistot. [1],[4]

2.1. Kapalinová filtrace

Filtrace je mechanicko-fyzikální proces, který se používá při separaci pevných částí ze suspenze. K zachycení částic dochází pomocí filtru, přes který filtrovaná kapalina prochází. Pojem filtrace se používá u filtračních procesů, při kterých se zpracovávají suspenze s částicemi většími jak 10 μm . Pokud jsou filtrovány suspenze obsahující částice s menšími rozměry, označují se tyto procesy jako membránové filtrační procesy, protože se při nich používají speciální mikroporézní filtrační materiály známé jako membrány. [1],[2] V dnešní době se při kapalinové filtraci stále více využívají filtrační média vyrobená z nanovláken. Tato filtrační média přispěla k lepší efektivitě filtrování kapaliny. Uplatnění získaly především při filtraci odpadních a průmyslových vod, nápojů, pro filtraci krve, chemikálií, motorových olejů a paliv. [3]

Na následujícím obrázku je znázorněno základní uspořádání filtračního zařízení.



Obrázek 1: Základní uspořádání filtračního zařízení [1]

Filtrační zařízení jsou v praxi označována pojmem filtrační medium – **filtr**. Jako filtrační medium se v kapalinové filtraci používá porézní materiál, který umožní kapalině projít a pevné látky zachytí na povrchu filtru. Nabídka filtračních medií určených pro kapalinovou filtraci je velice rozmanitá. Od tkaných/netkaných textilních struktur, listu filtračního papíru, plstí, síta, desky z porézní keramiky či polymerní membrány. V praxi jsou tyto materiály souhrnně označovány jako filtrační přepážka. [1],[2],[4]

Aby byla filtrační přepážka chráněna před mechanickým poškozením protržením vzniklým působící tlakovou silou, bývá zpravidla podepřena nosným roštem nebo perforovanou deskou. [1]

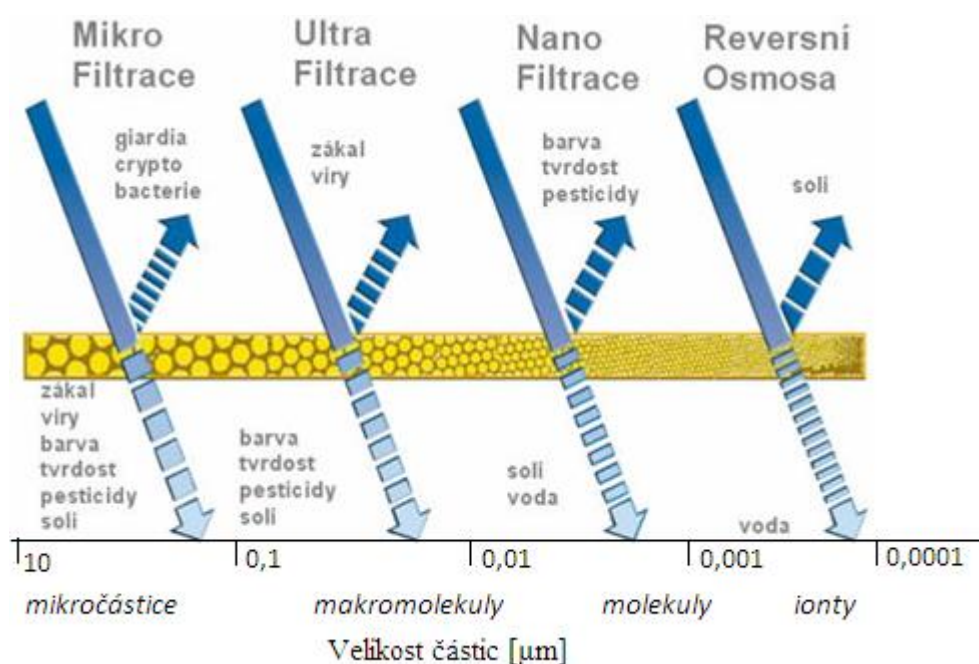
2.2 Rozdělení filtrace

Filtrační proces rozdělujeme podle mechanismů zachycení na povrchovou a hloubkovou filtraci nebo podle velikosti separovaných částic, které je uvedeno v následující tabulce.

Tabulka 1: Typy filtrace podle velikosti odseparovaných částic [6]

Typ filtrace	Velikost pórů [μm]	Nejmenší zachycené látky
Běžná filtrace	10 a více	Písek, prach apod.
Mikrofiltrace	10 – 0,1	Zákal, mikroorganismy, koloidní částice
Ultrafiltrace	0,1 – 0,01	Makromolekuly, organické látky
Nanofiltrace	0,01 – 0,001	Vícemocné soli
Reverzní osmóza	0,001 – 0,0001	Jednomocné soli

Na následujícím obrázku jsou vyobrazeny druhy filtrace a příklady velikosti separovaných částic.



Obrázek 2: Přehled typů filtrace a příklady odseparovaných částic

2.2.1 Povrchová filtrace

Základní princip povrchové filtrace je, že dochází k zachytu částic větších než jsou prostory mezi vlákny (póry). Uplatňuje se zde filtrační mechanismus znám jako síťový jev.

Jestliže je při filtraci použita filtrační přepážka s póry menšími, než je velikost částic obsažených v suspenzi, částice se usazují na povrchu filtrační přepážky. Tato usazenina je označována jako filtrační koláč. Z tohoto důvodu se tento způsob označuje také jako filtrace koláčová.

V optimálním případě je filtrační koláč porézní a dovoluje filtraci dalšího množství suspenze. V průběhu filtračního cyklu však filtrační koláč narůstá a tím narůstá i jeho filtrační odpor. V situaci, kdy filtrační odpor převyší hnací sílu, přestane filtrace probíhat.

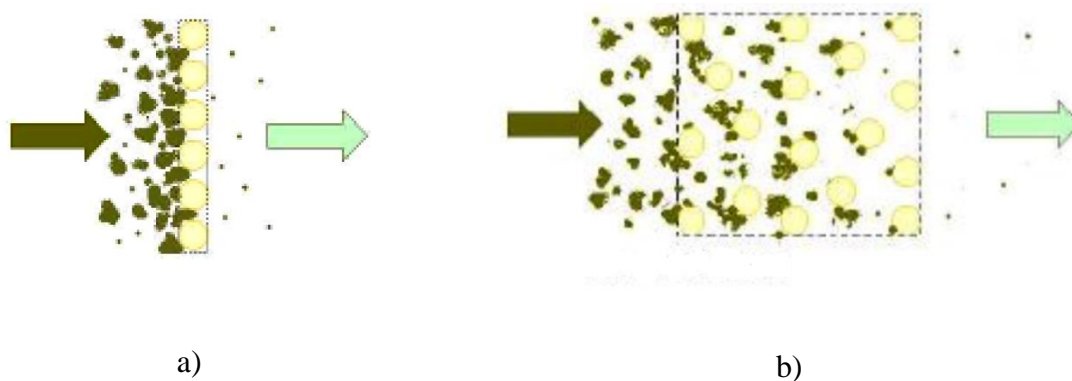
Filtrační materiály používané při povrchové filtraci jsou tkaniny, u kterých lze velikost pórů nastavovat dostavou případně zátěrem, dále to jsou netkané textilie typu spunbond, membránové materiály či jiný typ netkané textilie lisované za tepla. [1],[2],[4]

2.2.2 Hlubková filtrace

K hloubkové filtraci dochází při filtraci částic menších než jsou rozměry pórů ve filtračním médiu. Pevné částice pronikají z filtrované suspenze přímo do nitra filtrační přepážky, kde jsou v důsledku mechanicko-fyzikálních interakcí zachyceny. Díky přímému zachytu částic uvnitř filtru nedochází k tvorbě filtračního koláče na povrchu filtrační přepážky.

Hlubková filtrace se uplatňuje při separaci suspenzí s nízkou koncentrací pevných částic. Jako filtrační přepážky se používají polymerní pěnové materiály, vpichované textilie, objemné netkané textilie pojené chemicky/termicky. [2],[4]

Na následujícím obrázku je znázorněno porovnání mezi povrchovou a hloubkovou filtrací.



Obrázek 3: Porovnání povrchové (a) a hloubkové filtrace (b) [2]

2.4 Modely filtrace

Modely filtrace jsou odvozeny z předpokládaného chování částic na povrchu filtračního média. Zákony filtrace lze odvodit pomocí simulací uvedených na obrázku 2.4.

Model o úplné blokaci filtrační vrstvy

Předpokládejme, že při kapalinové filtraci používáme klasické porézní filtrační média. Každá pevná částice, která dosáhne povrchu, se podílí na blokovacím procesu ucpáváním pórů. Další částice se dále ukládají na již uložených částicích na povrchu filtračního média až do doby, kdy je na povrchu velké množství zachycených částic, které zablokuje povrch média a průtok filtrátu již není zajištěn.[4]

Střední model blokace filtračního procesu

Vycházíme z předpokladu, že filtrované částice dosahují povrchu filtračního média a zanášejí póry. Ale částice filtrované ze suspenze později se ukládají na již usazených částicích. Existuje tedy pravděpodobnost, že k blokaci pórů částicemi nemusí vždy nastat.[4]

Standardní blokovací model

Předpokládejme, že všechny póry mají stejnou délku i průměr a zmenšení velikosti pórů je přímo úměrné zmenšení příčného průměru pórů.

Velikost pórů se snižuje úměrně s objemem vyrobeného filtrátu, ale musíme brát zřetel na vlastnosti stěn póru a filtrovaných částic. V tomto případě nedochází k tvorbě filtračního koláče, ale filtrované částice jsou zachyceny uvnitř filtračního média. K tomuto zachycení dochází v důsledku difuzí setrvačných či elektrostatických účinků působících na suspenzi při kontaktu se stěnami pórů.

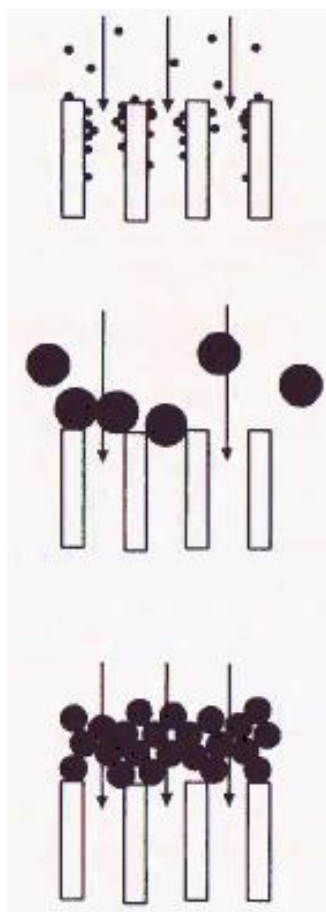
Množství uložených částic je závislé na velikosti částic, obsahu plochy filtračního média a objemu filtrovaných částic.

Pokud dojde k ucpání pórů uvnitř filtračního média, k procesu filtrace již dále nedochází.[4]

Model o přemostění

K přemostění dochází při filtraci suspenze s vysokým obsahem pevných částic, které mají menší průměr než samotné póry filtračního média. Tyto částice formují na povrchu média filtrační koláč. Některé částice usilují o průchod filtračním médiem současně, což není možné a přes vstupy do pórů vytvářejí most. Tyto mosty jsou stabilní za předpokladu, že směr proudění se podstatně nemění a podporují tvorbu filtračního koláče. [4]

Na následujícím obrázku jsou znázorněny zákony filtrace. Obrázek 4 a) znázorňuje hloubkovou filtraci a standardní blokovací zákon, který popisuje postupné hromadění částic v médiu a následné ucpání pórů. Obrázky 4 b) a c) popisují situace, ke kterým může dojít u povrchové filtrace, jde o úplnou blokaci pórů nebo k jejich přemostění.



- a) Hloubková filtrace
 - Velikost částic < velikost pórů
 - Nízká koncentrace částic v suspenzi
 - K zachycení částic dochází uvnitř filtru
- b) Kompletní blokováná filtrace
 - Velikost částic > velikost pórů
 - Nízká nebo střední koncentrace částic v suspenzi
 - Možné částečné přemostění
- c) Filtrace přemostěním
 - Velikost částic > velikost pórů
 - Vysoká koncentrace částic v suspenzi
 - Zachycení částic na povrchu
 - Vznik stabilních a propustných mostů [4]

Obrázek 4: Mechanismy filtrace [4]

Ačkoli jsou tyto zákony vhodné pro vizualizaci a porozumění mikroskopickým jevům odehrávajících se vně či na povrchu filtračního média, nepopisují fyzikální děje uložení

částic ze suspenze v průběhu celého filtračního procesu, nýbrž jen v prvních počátečních minutách procesu. Z toho plyne, že použití těchto zákonů je velice omezené.

2.5 Porozita a velikost pórů

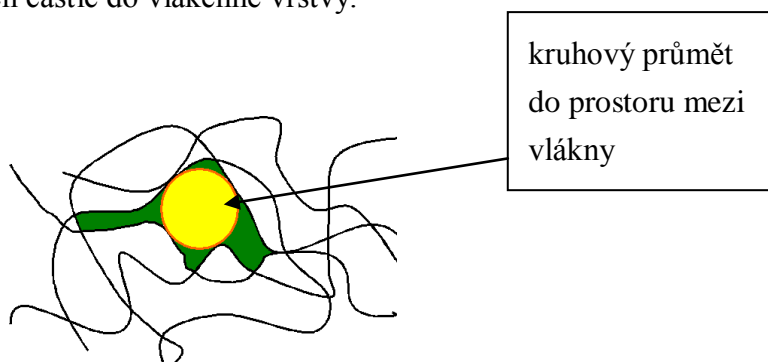
Nanovláknennou vrstvu lze i přes její zanedbatelné rozměry považovat za porézní materiál. Porozita (nebo také mezerovitost) je charakterizována v trojrozměrné struktuře filtračního média jako procento vzduchu z celkového objemu filtračního média. Určuje výkon i možnosti aplikace filtračního média. V závislosti na typu porézního média může být porozita vyjádřena jako poměrné číslo z intervalu (0;1) nebo procentuálně v intervalu (0;100).

Porozita je podle Neckáře [23] popsána jako podíl objemu vláknenného útvaru vyplněného vzduchem. Vláknenný útvar má celkový objem V_c a je vyplněn vlákny o objemu V . Porozita je pak definována vztahem:

$$\psi = \frac{V_c - V}{V_c} = 1 - \frac{V}{V_c} = 1 - \mu \quad (1)$$

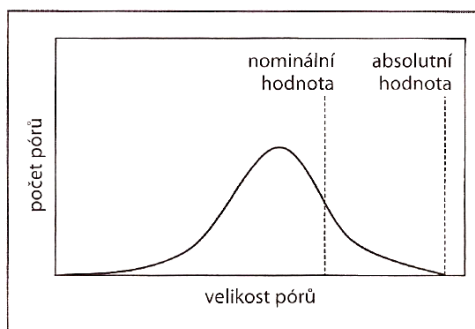
Porozita charakterizuje tedy objem mezivláknenného prostoru, ale neurčuje velikost pórů nepravidelně rozptýleny ve filtračním médiu. Stejný objem vzduchu může obsahovat několik velkých pórů, ale také velké množství malých, proto je zapotřebí určit maximální i střední velikost pórů.

Velikost pórů je spolehlivým měřítkem účinnosti filtru. Vztahuje se ke schopnosti filtru odfiltrovat částice určité velikosti. Pro proces filtrace je vhodné pór definovat jako vepsanou kružnici, popřípadě jako kouli u trojrozměrných objektů. Tento předpoklad stimuluje pronikání kulových částic do vláknenné vrstvy.



Obrázek 5: Definice pórů z filtračního hlediska [2]

Obecně platí, že filtrační média neobsahují stejně velké póry, ale existuje u nich distribuce velikosti pórů, kterou charakterizuje nominální a absolutní velikost pórů. Absolutní hodnota udává, jak velké částice jsou zachyceny a nominální hodnota značí podíl částic dané velikosti, které jsou filtrem zachyceny (zachycení částic s účinností 95% nebo 98%). Absolutní a nominální hodnota je schematicky znázorněna na obrázku 6.



Obrázek 6: Schematické znázornění distribuce velikosti pórů [8]

Způsoby zjišťování velikosti pórů

Obzvláště pro kapalinovou filtraci je nutné znát velikost pórů. Mezi základní metody určující velikost pórů patří obrazová analýza 2D obrazu. Jedná se o přímou metodu zjišťování velikosti pórů a zahrnuje skenovací elektronovou mikroskopii (SEM). SEM umožňuje jasný a ucelený pohled na celkovou strukturu vzorku. Lze přesně definovat tvar pórů. U této metody je nutné věnovat zvýšenou opatrnost při přípravě a úpravě vzorků. Aby se vzorek nepoškodil nebo nespálil, nanáší se na něj tenká vodivá vrstva zlata. Zmiňovaná technika je vhodná pro zkoumání malých ploch, je velmi časově náročná a drahá. Tuto metodu nelze použít pro trojrozměrné vrstvy včetně nanovláknenných vrstev, pokud není dosaženo obrázku tenké a definované vrstvy.[8],[11],[22],[24]

Bublinková metoda

Jedná se o jednoduchý způsob zjišťování maximálního a případně i průměrného pórů ve zkoumaném materiálu za použití vyšších tlaků. Patří k nepřímé metodě měření velikosti pórů. Vláknenný útvar je z jedné strany smočen kapalinou a z druhé strany na něj působí tlak. Je měřen tlak potřebný pro dosažení průtoku vzduchu póry, které jsou vyplněny kapalinou. Síla je dána tlakem a plochou póru. Čím menší je plocha póru, tím je zapotřebí použití vyššího tlaku pro průchod vzduchu póry. Postupným zvyšováním tlaku vzduchu

dochází k vytlačování kapaliny z pórů. Při znalosti aplikovaného tlaku lze pomocí Laplaceovy rovnice dopočítat poloměr pórů.

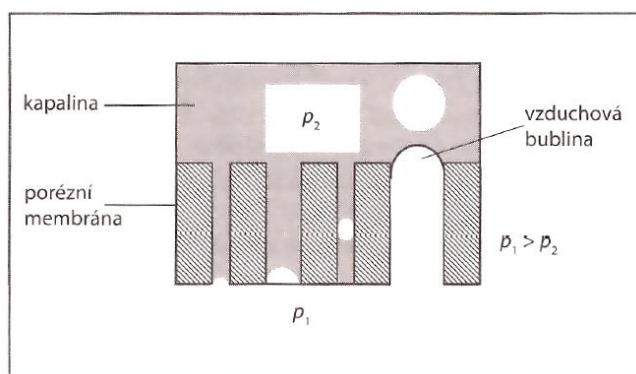
$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta p} \cos \theta \quad (2)$$

kde: r_p ... je poloměr kapilárního póru [m]

γ ... povrchové napětí na rozhraní kapilárna – plyn [mN/m]

θ ... úhel smáčení [stupně - °]

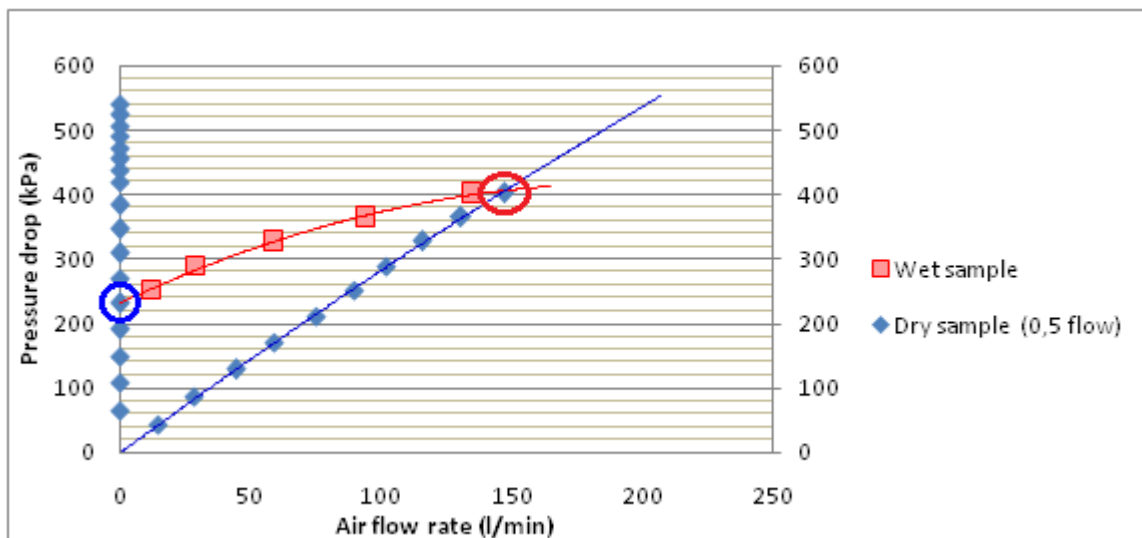
Princip bublinkového testu je znázorněn na následujícím obrázku.



Obrázek 7: Princip metody bublinkového testu [8]

Existuje i vylepšená metoda bublinkového testu, která slouží k určení velikosti průměrného pórů. Jde o kombinovanou metodu, kdy je kromě bublinkového testu stanovována i intenzita toku plynu suchými (nesmáčenými) póry. Nejprve je měřena intenzita toku plynu suchým - nesmáčeným vzorkem a poté je na stejném vzorku provedeno měření smáčeným vzorkem. Z naměřených dat dokážeme sestavit graf závislosti průtoku na působícím tlaku. Porovnáním údajů ze smáčeného (wet sample) a suchého (dry sample) grafu získáme hodnotu tlaku pro výpočet velikosti průměrného póru.

Na následujícím obrázku je vyobrazen graf získaný během experimentu, znázorňující hodnoty pro výpočet maximálního a průměrného póru. Hodnoty jsou v grafu barevně zvýrazněny.



Obrázek 8: Graf modifikované metody bublinkového testu – maximální pór (modrá), průměrný pór (červená)

Pro testování nanovlákných vrstev však zatím vhodnější metoda není známa. Minimální limitní hodnotou měřitelného průměrného póru pro syntetické materiály a nanovlákná je velikost zhruba 100 – 200 nm. Výhodou této metody je definice tzv. „průtočného póru“ (flowpore), což je v podstatě vnitřní prostor filtru uspořádaný do tvaru kanálku spojující náletovou a odletovou stranu filtru. Jedná se v podstatě o řetězec jednotlivých pórů. Z měření jsou tak vyloučeny všechny „slepé póry“, kterými kapalina neproudí a tudíž se neúčastní procesu filtrace. Na následujícím obrázku jsou znázorněny tvary pórů, které obsahují netkané textilie.



Obrázek 9: Schematické rozdělení pórů vzhledem k jejich propustnosti: uzavřené (closed), slepé (blind) a průchozí (through) póry [26]

Rtuťová porometrie

Určitou variantou zmíněných postupů je rtuťová porometrie. Při této technice je stanovena distribuce i maximální velikost pórů poměrně přesně. Rtuťová porometrie je založena na vysokém povrchovém napětí rtuti, která většinu porézních látek nesmáčí. Tekutina je vtlačována do pórů suchého vzorku. Za postupného zvyšování tlaku je zaznamenáván objem vtlačené rtuti, který jde velice přesně určit. Nevýhodou této metody je toxicita a nutnost použití vysokých tlaků, při kterých se může porézní struktura vzorku poškodit, proto se tato metoda nejčastěji používá pro zjištění objemu pórů keramických a materiálů určených pro stavební průmysl. [5],[8],[11],[25]

2.6 Proudění kapaliny porézním prostředím

Tato kapitola je zaměřena na proudění kapaliny porézním prostředím. V našem případě se budeme zajímat o průchod tekutiny porézním filtračním médiem a filtračním koláčem. Rychlost průtoku tekutiny závisí na daném tlakovém rozdílu nad a pod membránou, na typu tekutiny, viskozitě, velikosti a tvaru pórů, mezerovitosti vrstvy případně na interakcích mezi částicemi a stěnami pórů. Pohybovou rovnici popisující průchod kapaliny porézním prostředím popisuje D'Arcyho zákon. [4],[7]

2.6.1 D'Arcyho zákon

D'Arcyho zákon byl původně zformulován pro proudění vody porézním filtrem v trubici. Nicméně poskytuje i platnou formulaci pro popis toku tekutiny přes filtrační koláč. Jedná se o lineární závislost mezi filtrační rychlostí kapaliny a hydraulickým gradientem. Tento vztah odvodil francouzský inženýr Henry D'Arcy roku 1855. Na základě D'Arcyho zákona je propustnost tekutiny porézním prostředím definována dle rovnice:

$$k = \frac{Q}{A \Delta p} \quad (2)$$

kde: k ...koeficient propustnosti [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]

Q ...průtok porézním prostředím [l/min]

A ...plocha průměru filtru [m^2]

Δp ...tlakový spád [Pa] [2],[4]

Na základě D'Arcyho zákona lze propustnost tekutiny porézním prostředím se započítáním viskozity a tloušťky filtru vyjádřit vztahem:

$$k_1 = \frac{Q \cdot h \cdot \eta}{A \cdot \Delta p} \quad (3)$$

kde: k_1 ...koeficient propustnosti [m^2]

η ...dynamická viskozita [$\text{Pa} \cdot \text{sec}$]

h ...tloušťka filtru [m]

Ovšem důležitým faktorem pro platnost D'Arcyho zákona je nízké Reynoldsovo číslo. Jedná se o bezrozměrnou veličinu, která udává vztah mezi viskozitou a setrvační silou. S jeho pomocí určíme, zda je proudění kapaliny laminární či turbulentní.

V praxi platí D'Arcyho zákon pro širokou škálu toků, ale při Reynoldsově čísle od 1-10 selhává díky rostoucím setrvačným silám v laminárním proudění. Reynoldsovo číslo založené na velikosti obtékaných částic, je definováno jako:

$$Re = \frac{\rho_k u x}{\mu} \quad (4)$$

kde: Re ...Reynoldsovo číslo

ρ_k ...hustota kapaliny [kg/m^3]

u ...rychlost kapaliny

x ...velikost obtékaných částic [4]

2.7 Faktory ovlivňující filtrační proces

Prakticky veškeré parametry filtrace mohou být proměnnými, které mění filtrační vlastnosti. Proto je velice důležité, abychom brali na vědomí vztah mezi filtračními charakteristikami a vlastnostmi filtrace. Filtrační charakteristiky jsou vstupní proměnné určující průběh filtrace a tím i výsledné filtrační vlastnosti. Parametry ovlivňující proces filtrace lze rozdělit do tří skupin a to na parametry filtračního materiálu, parametry filtrovaných částic a parametry filtračního procesu.

a) Parametry filtračního materiálu

- Plocha filtru – velikost plochy má výrazný vliv na tlakový spád, s větším obsahem filtrační plochy se tlakový spád zmenšuje a naopak,

- Tloušťka filtru – tloušťka filtru zvyšuje efektivitu zachycených částic, ale s rostoucí tloušťkou se její vliv zmenšuje,
- Plošná a objemová hmotnost filtru
- Stejnoměrnost materiálu – hraje při procesu filtrace obrovskou roli, tvar proudění filtračním médiem je určován minimalizací odporové síly vzniklé při průtoku kapaliny porézním prostředím, z tohoto důvodu místem s lokálně nižším zaplněním projde za jednotku času větší množství částic než místem se zaplněním vyšším, právě proto většina problémů s vyráběnými filtry pramení ze zhoršené hmotné nestejnoměrnosti,
- Materiál a jeho parametry – objemová hmotnost, odolnost vůči negativním vlivům, mechanické vlastnosti atd.,
- Parametry vláken – průměr, tvar průřezu, jemnost, orientace, preparace¹ apod.

b) Parametry filtrovaných částic

- Velikost částic – z obecného hlediska má velikost částic významný vliv na chování částic během procesu filtrace, a tak se používá jako hlavní faktor při výběru používaného typu filtru a parametrů filtračního procesu,
- Distribuce velikosti částic disperzního podílu – distribuce velikosti částic je velice rozmanitá, musíme počítat s velmi širokou distribuční křivkou, při průchodu filtračním médiem dochází k separaci podle velikosti od největší po nejmenší,
- Koncentrace částic – díky koncentraci částic můžeme určit životnost filtru,
- Tvar a povrch částic – pevné částice mohou být kulovité, krystalické, destičkové či vláknité, mohou být různých délek i průměrů, obecně platí, že částice se složitějšími tvary se zachytávají na povrchu filtru snadněji,
- Objemová hmotnost částic – s rostoucí objemovou filtrací roste i setrvační a gravitační usazení částic,

c) Parametry procesu filtrace

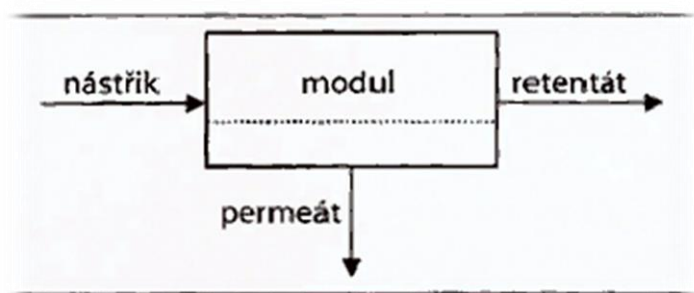
- Rychlost náletu částic – můžeme konstatovat, že pro větší částice je vhodnější silnější průtok, kdežto u malých částic se efektivita zachytu se zvětšující rychlostí snižuje,
- Viskozita protékajícího média – viskozita roste s teplotou a s rostoucí viskozitou roste i tlakový spád filtračního média,

¹ Preparace – schopnost zachycení a udržení částice na povrchu vlákna

- Teplota, tlak, vlhkost – teplota ovlivňuje změnu viskozity a má vliv na mechanismus zachytu částic, vlhkost ovlivňuje odolnost filtračního materiálu a vyšší tlakový rozdíl urychluje filtraci, ale musíme brát v úvahu pevnostní limity filtrační přepážky. [4],[12]

2.8 Membránová filtrace

Membránové filtrační procesy se během poslední doby vyvinuly ve skupinu technologicky zajímavých a ekonomicky výhodných postupů. Jde o fyzikální separační proces poháněný rozdílem tlaků mezi dvěma stranami membrány. Prostřednictvím membrány je přiváděný tok rozdělen na koncentrát (retentát) obohacený o složky, které membrána nepropustí a permeát, který je o tyto látky ochuzen. Schéma membránové filtrace společně se základními proudy je znázorněno na obrázku 10.



Obrázek 10: Schematické znázornění membránové filtrace [8]

Existují čtyři kategorie membrán, definované podle velikosti filtrovaných částic. Tyto kategorie již byly zmíněny v kapitole 2.2, jedná se o mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Jejich společným rysem je použití polopropustných membrán a jako hnací síly je využíváno tlakového rozdílu na opačných stranách membrány. Odlišnost mezi nimi spočívá ve velikosti separovaných částic, užívaných tlakových rozdílů a vlastnostech samotných membrán. Mezi jednotlivými membránovými procesy bohužel není pevně určená hranice. [8],[9]

2.8.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces, který se nejvíce podobá klasické filtraci využívající síťový efekt. Velikost pórů v membráně se pohybuje v rozmezí od 0,05 – 10 μm . Pro charakterizaci mikrofiltračních membrán se nejčastěji používá metoda bublinkového testu, elektronová

mikroskopie, rtuťová porometrie a permeační měření. Mikrofiltrace je nejčastěji využívána při separaci bakterií a kvasinek z piva, vína, mléka, čištění a sterilizace ovocných šťáv, při úpravě vody a výrobě velmi čisté vody, separaci jemných krystalů ve farmaceutickém průmyslu a apod. [6],[8],[9]

Právě mikrofiltrací se budeme zabývat v experimentální části této práce.

2.8.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace je jakýsi meziprodukt mezi mikrofiltrací a nanofiltrací. Rozdíl mezi mikrofiltrací a ultrafiltrací spočívá v menší velikosti pórů a menší porositě ultrafiltračních membrán. Velikost pórů se pohybuje v rozmezí od 10 nm do 0,05 μm . Ultrafiltrace nachází uplatnění při separaci makromolekulárních látek například v potravinářství při výrobě sýrů, získávání proteinů ze syrovátky, čištění ovocných džusů a alkoholických nápojů, zpracování odpadních vod textilního a papírenského průmyslu. [8]

2.8.3 Nanofiltrace

Při nanofiltraci se používají polopropustné membrány s velikostí pórů od 1 do 3 nm. U nanofiltračních membrán se uplatňuje síťový efekt, kdy molekuly větší než jsou póry membrány nemohou membránou projít. Intenzita toku permeátu je nepřímo úměrná tloušťce membrány, která se pohybuje pod 1 μm .

Nanofiltrační membrány se nejčastěji používají při změkčování vody, eliminaci dusičitých iontů z pitné vody, odsolování produktů a meziproduktů v chemickém průmyslu, čištění odpadních vod z galvanizoven nebo také z textilního a papírenského průmyslu apod. [8],[10]

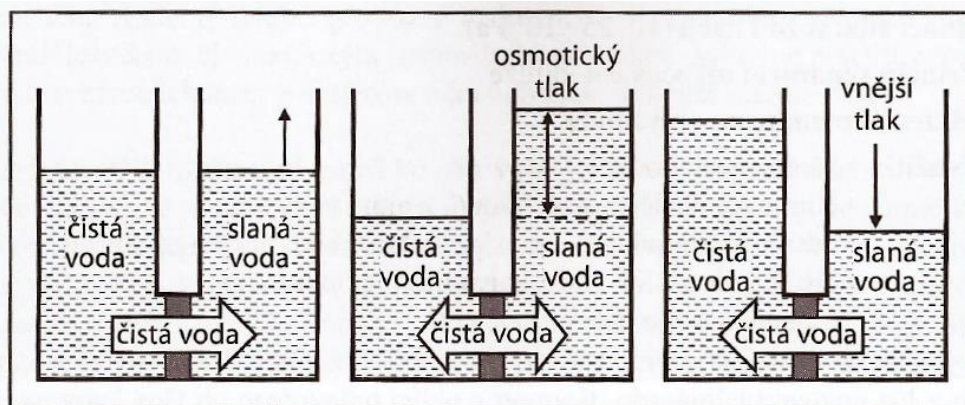
2.8.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza pracuje na stejném principu jako mikro, ultra a nanofiltrace. Liší se použitými membránami a velikostí pracovního tlaku. Nejvhodnější membrána pro reverzní osmózu je ta, která propustí v ideálním případě jen vodu a ostatní částice zachytí.

Osmóza je proces, při kterém prochází suspenze polopropustnou membránou, která odděluje dva prostory a propouští pouze rozpouštědlo (např. vodu). Přes membránu prochází pouze rozpouštědlo a dochází k jeho pronikání ze zředěného do koncentrovanějšího roztoku. Tento děj probíhá tak dlouho, dokud se koncentrace na obou

stranách membrány nevyrovnají. Aby došlo k potřebnému toku rozpouštědla membránou, musí být aplikovaný tlakový rozdíl vyšší jak osmotický tlak. [6],[8]

Reverzní osmóza se nejčastěji využívá k odsolování mořské a brakické vody při výrobě pitné vody a velmi čisté vody pro elektrotechnický a farmaceutický průmysl, dále při čištění odpadních vod textilního, papírenského průmyslu. [10]



Obrázek 11: Schéma reverzní osmózy[8]

2.9 Typy membrán, jejich vlastnosti, membránové moduly

Klíčovým prvkem všech membránových procesů je membrána samotná. Mezi hlavní parametry membrán patří propustnost neboli množství převedené látky skrz membránu a selektivita tj. schopnost oddělení vybraných částic.

Membrány obvykle dělíme podle chemického složení na homogenní a heterogenní nebo podle vnitřní struktury na symetrické a asymetrické. Homogenní membrány jsou tvořeny jedním druhem látky nejčastěji polymerem, a proto je její chemické složení všude stejné. Heterogenní membrány jsou tvořeny z více druhů látek, může to být pevný porézní nosič s nanesenou tenkou separační vrstvou z jiného méně pevného materiálu. [6],[8],[10]



Obrázek 12: Schematický řez a) asymetrickou b) symetrickou membránou [10]

Na předchozím obrázku je znázorněn schematický řez symetrickou a asymetrickou membránou, na kterém jsou mezi nimi dobře viditelné rozdíly. Asymetrická membrána

má na povrchu tenkou separační vrstvu a pod ní se póry rozšiřují, tudíž nedochází k usazování částic uvnitř pórů. Symetrická membrána má póry rovnoměrně rozložené po celé své délce, proto zde může docházet k zanášení pórů.

Pro zajištění správné funkce membrány musí její konstrukce vykazovat nejen požadované separační vlastnosti, ale také dobrou mechanickou, tepelnou a chemickou stabilitu.

Mezi materiály určené pro výrobu membrán se v dnešní době využívají jak modifikované přírodní polymery (např. acetát, acetylbutyrát a nitrát celulózy), syntetické polymery (polyamid, polyetylen a polypropylén) tak i anorganické materiály na bázi keramiky, skla, uhlíku nebo kovů. U kovových membrán jsou problémy s jejich výrobou, s křehkostí a únavou kovu. Mnohem perspektivnější jsou keramické membrány, jejichž póry jsou stejnoměrné a které mají dobré tepelné a mechanické vlastnosti. [8],[10],[21]

Propustnost membrán během procesu klesá a to díky zanášení póru separovanými částicemi. Proto je zapotřebí, aby se membrány po určité době vyčistily a to manuálně, použitím protiproudu, vodných roztoků kyselin či použitím organických rozpouštědel.

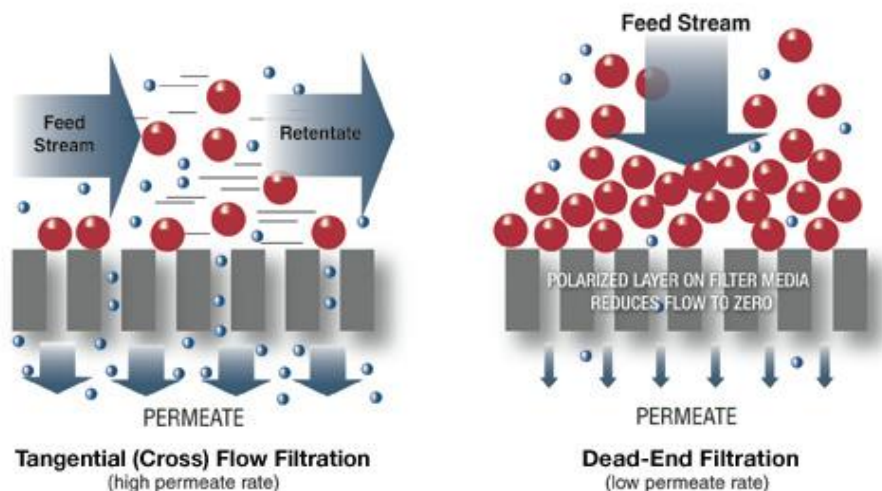
Pro výrobu symetrických membrán se používají techniky sintrování a strečování. Základním principem sintrování (sintering) je spojení více vrstev pomocí působení tepla. Částečným spečením vzniká membrána, u které je velikost pórů určována počáteční velikostí částic a mírou spečení. Dalším způsobem výroby symetrických membrán je strečování (stretching). Touto technikou se za určitých podmínek polymerní film natáhne, čímž se vytvoří v polymerním filmu mikrotrhlíky.

Asymetrické membrány se vyrábějí metodou leptání a inverzí fází. Při metodě leptání (track etching) je polymerní film ozářen paprskem v nukleárním reaktoru, při kterém dochází ke změně struktury. Polymerní film je dále ponořen do leptací lázně, kde dochází k uvolnění narušené struktury vzniklé po průniku paprskem. Při inverzi fází (phaseinversion) se roztok polymeru odlije a vznikne tenký film, který se dále ponoří do srážecí lázně, kde polymer vytvoří pevnou porézní membránu. [10]

Membránové moduly

Pro úspěšnou aplikaci membrány je důležité pracovat s co největší plochou membrány. Z tohoto důvodu je nezbytné umístit membránu do pouzdra, které označujeme jako membránový modul. Moduly umožňují dosáhnout vysoké hodnoty aktivní dělící plochy při zachování malého objemu modulu. Membrány jsou v modulu uzavřeny v pouzdrech opatřených potřebnými přívody a odvody proudů. Rozeznáváme dva základní typy

uspořádání toku při membránových procesech. Jedná se o tzv. cross-flow (příčný tok) a dead-end uspořádání.



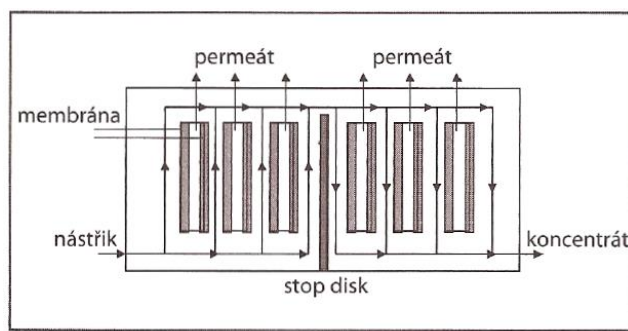
Obrázek 13: Schematické znázornění uspořádání membránové separace a) dead-end a b) cross-flow [30]

„Dead-end“ uspořádání se nejvíce podobají klasické filtraci. Filtrovaná suspenze prochází porézní přepážkou, filtrované částice zůstávají na povrchu membrány a vytvářejí tzv. filtrační koláč. Pokud dojde ke zhoršení kvality upravované vody nebo nárůstu tlakové ztráty, je nutné membránu zbavit filtračního koláče (viz. kapitola 2.10) nebo vyjmout a nahradit novou.[8],[13]

Při uspořádání „cross-flow“ filtrovaná kapalina proudí podél povrchu membrány. Při tomto způsobu membránové separace zpravidla nevzniká filtrační koláč a nedochází tak k růstu tlakových ztrát.[14]

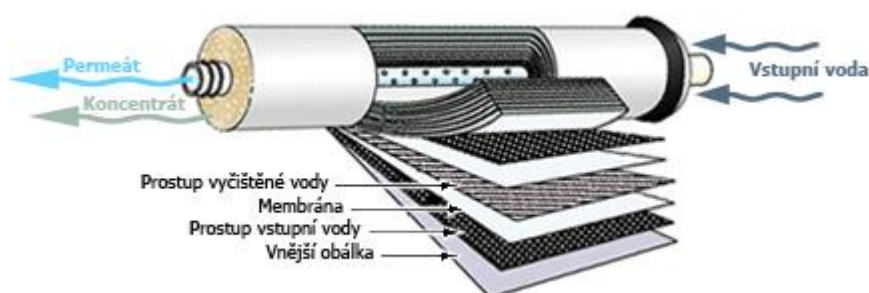
Podle základního sestavení membrán rozeznáváme dva druhy membránových modulů. Jedná se plošné a tubulární. Mezi plošné moduly řadíme deskové a spirálově vinuté moduly. Moduly trubkové, kapilární a moduly s dutými vlákny patří mezi moduly tubulární.

Deskové moduly jsou z hlediska konstrukce nejjednodušší. Základní jednotkou je rám se dvěma membránami oddělenými deskou s vyrytým systémem drážek pro odvod permeátu. Na následujícím obrázku je zobrazeno schéma deskového modulu s dráhou toku kapaliny modulem, který obsahuje tzv. stop desky zamezující kanálování tekutiny.



Obrázek 14: Schéma deskového modulu [8]

Spirálový modul obsahuje dvě membrány a dva separátory navinuté na středovou perforovanou trubku, ta je vložena a uzavřena v tlakovém pouzdře. Porézní separátor je určen k odvodu permeátu a vložen mezi dvě membrány, které jsou na třech stranách spojeny. Čtvrtá strana membrány je napojena na odtokovou trubku. Druhý separátor určen k přítoku retentátu je umístěn na povrchu membrány. Permeát pronikající membránou je odváděn středovou trubkou. Nevýhodou spirálově vinutého modulu je jeho obtížné čištění. Schematicky je modul znázorněn na obrázku 15.



Obrázek 15: Schéma spirálově vinutého modulu [6]

Mezi další velice časté uspořádání membrán můžeme zařadit **kapilární a trubkové moduly**. Jsou tvořeny soustavou paralelně uspořádaných kapilárních nebo trubkových membrán uzavřených v ocelovém nebo plastovém pouzdře. Hlavní výhodou těchto modulů je vysoká odolnost vůči zanášení.[6],[8],[21]

2.10 Metody odstraňování filtračního koláče

Při procesu filtrace dochází k postupnému zanášení povrchu membrány a tím dochází k tvorbě tzv. filtračního koláče. V průběhu procesu se filtrační koláč zvětšuje a intenzita

toku permeátu bývá několikanásobně nižší než na začátku procesu. K nejvyššímu poklesu intenzity toku permeátu dochází v počáteční fázi filtrace. V důsledku poklesu intenzity toku skrz membránu, filtrace se stává méně efektivní a k dosažení požadovaného toku permeátu je třeba několikanásobně větší plochy membrány. Pokud převýší filtrační odpor hnací sílu, proces filtrace přestane probíhat. Z tohoto důvodu se musí vzniklý filtrační koláč z povrchu membrány odstraňovat. Odstraňování filtračního koláče probíhá buď při samotném procesu filtrace tzn. bez nutnosti přerušení procesu, nebo s přerušením procesu. Metody odstraňující filtrační koláč můžeme rozdělit do následujících kategorií: [6],[8],[9]

1. Metody vyžadující přerušení procesu

- chemické čištění,
- mechanické čištění,
- zpětné promývání,

2. Metody nevyžadující přerušení procesu

- úprava přednástríku,
- ovlivnění interakčních jevů mezi částicemi a membránou
 - výběr vhodného materiálu membrány,
 - úprava povrchu membrány,
- hydrodynamické metody,
 - zvýšení tlakového rozdílu nad a pod membránou,
 - zvýšení míry turbulence proudění nástríku,
 - definovaně tvarovaný povrch membrány,
 - zvýšení rychlosti nástríku,
 - pulzační dávkování roztoku,
- zvýšení teploty nástríku. [8]

Konečný výběr metody čištění filtračního koláče závisí na typu použitého membránového modulu, charakteru separované směsi.

2.10.1 Metody vyžadující přerušení procesu

Chemické čištění

Při použití polymerních membrán je použití chemických látek značně omezeno jejich chemickou odolností. Chemický způsob čištění membrán nachází uplatnění převážně

při separaci u spirálně vinutých modulů. Používá se především k odstranění látek, které mají tendenci usazovat se uvnitř membránového modulu a vytvářet gelovité usazeniny. K čištění filtračního koláče se nejčastěji používají kyseliny (např. kyselina citronová), hydroxid sodný, enzymy, detergenty a desinfekční činidla.

Mechanické čištění

Mechanické čištění se provádí manuálně, zpětným promýváním, proudem vzduchu či ultrazvukem. K manuálnímu čištění se používají různé houbičky a kartáčky, čímž vzniká velké riziko poškození membrány a znehodnocení separačního procesu. Nejčastěji se používají membránové moduly, které mají membrány dostatečně daleko od sebe a jsou dobře rozebíratelné.

Metoda zpětného promývání membrán se provádí permeátem nebo jinou kapalinou. Po určité době filtračního procesu se obrátí směr toku permeátu a tím dojde k uvolnění vrstvy částic z povrchu membrány. Zpětné promývání se provádí v krátkých intervalech (každých 1 až 5 minut) a trvají velice krátký okamžik (0,2 až 5 sekund).

2.10.2 Metody nevyžadující přerušování procesu

Předúprava nástríku

Předúprava nástríku prodlužuje životnost membrány a udržuje stabilní výkon separačního procesu. Nejjednodušším způsobem předúpravy je změna vlastností nástríku pomocí chemikálií. Chemikálie však v některých případech zůstávají ve výsledném filtrátu, což není žádoucí. Mezi další postupy při předpravě nástríku se řadí provzdušňování nástríku, sedimentace, sterilizace ultrafialovým zářením atd.

Ovlivnění interakčních jevů mezi částicemi a membránou

Vlastnosti membrány nejvíce ovlivňují druh a velikost separovaných částic, jejich koncentrace, charakter proudění, fyzikální vlastnosti všech složek a povrchové napětí membrány. Je vhodné upravit prostředí tak, aby docházelo k adekvátnímu smáčení povrchu membrány a nedocházelo tak k nadměrnému usazování částic na povrchu membrány. Proto je vhodné při filtraci používat membrány s hydrofilním povrchem, který výrazně snižuje množství zachytávaných částic. K hydrofilizaci membrány se používají

úpravy povrchu pomocí plazmy, polymerizace UV-zářením, chemicky, působením tepla apod.

Hydrodynamické metody

Zvýšením tlakového rozdílu nad a pod membránou vede ke zvýšení průtoku permeátu membránou, ale je vhodné pouze tam, kde je používán malý tlakový rozdíl. Velikou výhodou této metody je její jednoduchost. Nevýhodou je větší tlaková ztráta, rychlejší zanášení membrány, vyšší náklady na provoz zařízení.

Zvýšením rychlosti proudění zvýšíme i rychlost prostupu permeátu membránou a snížíme tak její zanášení. Vyšší rychlost však působí vyšší tlakovou ztrátu v celém membránovém modulu a to má za následek nižší celkový tlak využitelný k separačnímu procesu.

Zvýšení teploty permeátu

Zvýšením teploty permeátu se sníží viskozita kapaliny a zvýší se rychlost prostupu permeátu skrz membránu. Zvýšení teploty je však omezeno teplotní odolností syntetických membrán a teplotní odolností samotné filtrované suspenze. Při překročení teplotního maxima membrány i suspenze může dojít k jejich znehodnocení. [8]

2.11 Výhody a nevýhody membránových procesů

Membránové procesy mají vysokou separační účinnost a poskytují brilantní permemát o velmi vysoké čistotě. Jejich výhody mnohonásobně převyšují jejich nevýhody a právě proto se v posledním desetiletí stávají rovnocennými náhradami klasických separačních procesů. Membránu lze považovat za absolutní filtrační bariéru s pravidelným rozložením pórů po celé jejich ploše. Jsou méně náročné na obsluhu a mají nižší prostorové nároky. Jsou šetrné k separovaným tekutinám, filtrace probíhá bez nutnosti použití chemikálií a provoz membránových modulů je ekonomicky výhodný.

Mezi nevýhody můžeme považovat vysoké pořizovací náklady, zanášení pórů membrán a použití vysokých tlaků potřebných pro průtok permeátu membránou.

Jak již bylo zmíněno, nevýhody membrán jsou oproti jejich výhodám a účinnosti zanedbatelné. Trh s membránovými systémy se dynamicky rozvíjí a každoročně stoupá o 8 -10%.

2.12 Využití nanovláken při kapalinové filtraci

V současné době představují nanovlákná nedílnou součást každodenního života. Veliký potenciál mají díky svým unikátním vlastnostem v oblasti kapalinové filtrace. Největším přínosem nanovláken pro filtraci kapalin je odstranění většího množství částic obsažených v suspenzi s nižšími náklady na její provoz, než jak tomu bylo u stávajících technologií. Velice důležité vlastnosti nanovláken jsou:

- malý průměr vláken - který se pohybuje do jednoho mikrometru (1000 nanometrů),
- velký specifický povrch materiálu – čím větší je povrch použitého filtračního materiálu, tím se zvyšuje pravděpodobnost interakce mezi ním a zachycenými částicemi,
- malé množství použitého materiálu,
- malá velikost pórů.

Pomocí nanovláken lze vyrobit efektivnější filtr, který klade menší odpor proudění a tím méně zatěžuje výrobní zařízení, čímž vzniká menší spotřeba energie a s ní spojené menší náklady na provoz výrobního zařízení. Membrány vyrobené z nanovláken umožňují vysoký výkon, díky kterému jsou využívány především k filtraci vody, nápojů, krve, chemikálií, farmaceutik nebo také k filtraci olejů či paliv.

U nanovláknenných filtrů dochází k ukládání filtrovaných částic na povrchu filtračního média, kde vytvářejí filtrační koláč. Pro regeneraci filtru se používá metoda zpětných pulsů. Jedná se o krátké intenzivní pulsy proudění v opačném směru než je normální směr proudění, a tím se výrazně prodlužuje jeho životnost. [16],[18]

2.13 Výroba nanovláken

V dnešní době se nanovlákná dají vyrobit několika způsoby. Mezi ně patří modifikace technologie melt-blown (rozfukování z taveniny) nastavená na tvorbu velmi jemných vláken, elektrospinning a tvorba bikomponentních vláken typu „islands in the sea“ s následným rozpuštěním matrice. [12],[16]

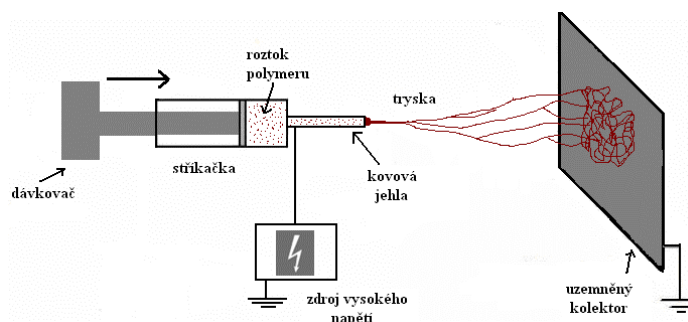
V současnosti jako nejefektivnější a pro průmyslové využití nejvhodnější metoda výroby nanovláken je elektrospinning. Jedná se o výrobu vláken z roztoku či taveniny za přítomnosti elektrostatického pole. Působením elektrostatického pole se z polymerního

roztoku vytahují vlákna a následně dopadají na sběrný pás, na kterém tvoří neuspořádanou nanovláknennou textilií. Textilie vyrobené metodou elektrospinning mají vysoký měrný povrch, malý průměr vláken, malou velikost pórů a to vše s použitím malého množství použitého materiálu. [12],[15]

2.13.1 Elektrostatické zvlákňování

V současné době patří elektrostatické zvlákňování mezi nejrozšířenější způsoby výroby nanovláken. Na rozdíl od ostatních metod zvlákňování nanovláken je možné aplikovat elektrostatické zvlákňování na průmyslovou výrobu.

Princip elektrostatického zvlákňování je znám již z konce 70. let minulého století. Elektrostatické zvlákňování je proces, při kterém pomocí elektrostatických sil tvoříme z roztoku polymeru či taveniny velice jemná vlákna. Elektroda je v podobě úzké kapiláry spojena s polymerním roztokem a korektor v podobě ploché destičky je postaven tak, aby byl plochou stranou proti špičce kapiláry. Mezi zmiňovanými kapilárami (tryskou a uzemněným korektorem) vzniká Taylorův kužel², ze kterého jsou získána submikronová vlákna. Roztok je vytlačován z trysky a díky působení elektrostatického pole dochází k vytažení vláknenného útvaru směrem k opačné elektrodě s následným rozštěpením na jemná vlákna. Vlákna jsou ukládána jako rouno nebo jsou navíjena jako příze. Technologickým parametrem ovlivňujícím zvlákňování je polarita elektrického pole. V situaci, kdy je tryska nabitá kladně a destička korektoru záporně, je průměr vytvořených vláken větší než při polaritě obrácené.[12],[17],[18]



Obrázek 16: Schéma elektrostatického zvlákňování [19]

Během elektrostatického zvlákňování se nanovlákna vzájemně překrývají zcela náhodným způsobem, což vede k otevřené struktuře pórů, která je ideální pro membrány.

² V elektrickém poli se rovnovážný stav kapky deformuje do kónického tvaru, ze kterého se v důsledku zvyšování elektrického napětí a snižování povrchového napětí roztoku, tvoří proud roztoku.

Parametry zvlákňování ovlivňující vlastnosti nanovláknenné vrstvy:

Parametry zvlákňovacího procesu mohou výrazně ovlivnit finální vlastnosti a vzhled nanovláken. Mezi parametry ovlivňující vlastnosti nanovláknenné vrstvy můžeme zařadit vlastnosti polymerního roztoku, mezi které patří:

- charakter struktury a typ polymeru,
- viskozita,
- elektrická vodivost roztoku či taveniny,
- povrchové napětí polymeru,
- typ použitého rozpouštědla.

Dalším parametrem ovlivňující proces zvlákňování jsou vlastnosti samotného zvlákňovacího procesu:

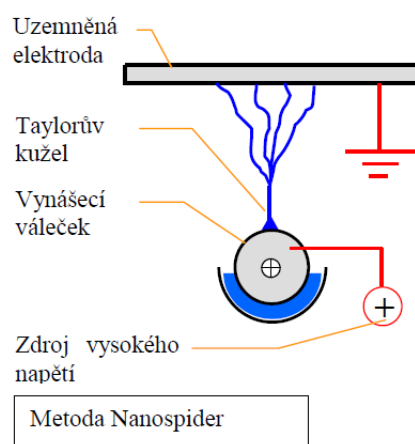
- vlastnosti aplikovaného napětí,
- průměr trysky,
- uspořádání spinneru,
- vzdálenost elektrod,
- rychlost průtoku polymeru.

Zvlákňovací proces je také ovlivňován okolním prostředím a to především teplotou a vlhkostí vzduchu. [19],[22]

2.13.2 Technologie NanospiderTM

Technologie NanospiderTM byla vyvinuta v roce 2004 a to ve spolupráci Technické univerzity v Liberci a libereckou firmou Elmarco. Jde o unikátní technologii využívající technologii elektrospinningu. Vlákná se formují v závislosti na elektrostatickém poli z tenké vrstvy polymerního roztoku obsaženého ve vaničce. Tenká vrstva polymerního roztoku se na povrch dostává díky válcové elektrodě, na které vzniká více Taylerových kuželů. Čím větší je počet Taylerových kuželů, tím je produktivita stroje vyšší.

Technologie NanospiderTM umožňuje vysokou rovnoměrnost průměru vláken a nanesené nanovláknenné vrstvy, ekonomicky výhodný provoz a snadnou údržbu, flexibilitu používaných polymerů a podkladových materiálů. [19],[20]



Obrázek 17: Princip zvlákňování pomocí metody NanospiderTM [20]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této diplomové práce je zaměřena na optimalizaci velikosti pórů v nanovláknenné vrstvě tak, aby odpovídala parametrům komerčně používané membrány určené k úpravě vody. Důvodem snahy o minimalizaci velikosti pórů je schopnost účinné filtrace a zároveň nutnost zachytu částic na povrchu membrány z důvodu možnosti jejího čištění. Výhodou nanovláknenné membrány by měla být vyšší propustnost (nižší tlakový spád) při zachování filtrační účinnosti. Z předchozích prací vyplývá, že neupravené nanovláknenné vrstvy tyto podmínky nesplňují.

Tato práce navazuje na výzkum prováděn v rámci Diplomové práce Alexandry Voplakalové, která se zabývala základními podmínkami fyzikálních úprav nanovláknenných vrstev. Na začátku práce tedy byly známy základní rozsahy vhodných teplot a tlaků.

První fází práce bylo proměřit komerčně vyráběnou membránu a určit její maximální a průměrný pór. V další fázi jsme museli určit nanovláknennou vrstvu, která by byla vhodná pro mikrofiltraci vody a vytvořit z ní vzorky. Konkrétně se jednalo o fyzikální úpravu běžných nanovláknenných vrstev. Nejprve bylo zapotřebí určit optimální teplotu a tlak lisování nanovláknenných vrstev k dosažení co nejmenší velikosti pórů, tak aby nedošlo k poškození integrity textilie. Lisování probíhalo na lisovacím stroji v poloprovozu KNT. Měření velikosti maximálního a průměrného póru vzorku bylo zjišťováno na přístroji Makropulos 55. Výsledky z měření byly vyhodnoceny a graficky zaneseny do grafu. Ve třetí fázi jsme porovnávali výsledky měření, vyhodnocovali a navrhovali optimální parametry přípravy nanovláknenné membrány.

3.1 Popis experimentu

Mikrofiltrační membránu pro účely diplomové práce dodala firma BMTO Group a.s. se sídlem v Liberci zabývající se regenerací odpadních a povrchových vod a úpravou vody pro pitné účely.

V úvodu experimentu bylo důležité zjistit průměrný a maximální pór membrány, kterou jsme měli k dispozici. Bylo provedeno pět měření, které probíhaly na přístroji Makropulos 55. Podstatou přístroje Makropulos 55 je měření propustnosti vzduchu a tlakového spádu suchým a následně smočeným vzorkem v minerálním oleji. Ze zjištěných hodnot jsme sestavili grafy závislostí průtoku vzduchu na tlaku,

které jsou potřebné pro výpočet průměrného a maximálního póru (Bubble-point method). Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny.

Dalším krokem experimentu bylo zvolit vhodnou nanovláknennou vrstvu k tvorbě vzorků. Pro účely experimentu se nám zdála nejvhodnější nanovláknenná vrstva složená z polyamidových vláken, přesněji z polyamidu 6 (PA6). PA6 je charakteristický vyšší tepelnou odolností (teplota měknutí – 180°C; teplota tání – 220°C), má vynikající vlastnosti v silných i slabých zásadách, solích všech druhů, tucích, olejích a ve vodě i za zvýšených teplot. Velkou výhodou použitého materiálu je dobrá hmotová stejnoměrnost, malý průměr vláken a možnost průmyslové výroby vrstev.

K dispozici jsme měli dva druhy nanovláknenné textilie z polyamidových vláken lišících se plošnou hmotností a délkou vláken, které vyrobila firma Nanovia s.r.o.. Firma Nanovia využívá k výrobě nanovláknenných textilií technologii Nanospider™. Nanovláknenná textilie je dodávána v celkové šíři 1 metru na podkladovém materiálu typu spunbond. Parametry vzorků jsou uvedeny v tabulce 3.

Aby bylo dosaženo efektivnější filtrace a menší velikosti pórů, navrstvili jsme nanovláknennou textilií. Pro zlepšení integrity byly vzorky lisovány na lisovacím stroji, který je dostupný v poloprovozu Katedry netkaných textilií. Právě parametry jako teplota, tlak a čas jsou při lisování velice důležité a ovlivňují výslednou strukturu nanovláknenné textilie. V tomto případě vycházíme z předpokladu, že při nižších teplotách a použitím vyšším tlaku nedochází ke srážení vláken.

Celkově byly vyrobeny tři série vzorků. První série vzorku (série A) byla testována na nalezení optimální teploty lisování. V sérii „A“ byly lisovány tři vzorky s použitím odlišných teplot. Aby nedošlo k poškození nanovláknenné vrstvy při lisování, byl použit podkladový materiál, protože jeho struktura je klíčová pro výslednou strukturu nanovláknenné membrány. Pro všechny vzorky v sérii „A“ byl jako vhodný podkladový materiál zvolen kancelářský papír. Pro zajištění rovnoměrnosti zatížení při lisování zde byla použita při lisování silikonová pryž, která rovnoměrně rozloží působící tlak po celé ploše vzorku.

Lisované vzorky byly měřeny na měřícím zařízení Makropulus 55, kde byla zjišťována velikost maximálního a průměrného póru. Vzorky byly kruhového tvaru v průměru 50 mm. Přístroj Makropulus 55 je dostupný v budově „L“ Technické univerzity v Liberci v laboratoři Aplikaci nanomateriálů.

Druhá série vzorku (série B) byla testována na optimální použití tlaku při lisování. Vycházíme zde z předpokladu čím větší je použit tlak, tím menší je výsledná velikost pórů. Použitý kancelářský papír však vykazoval adhezi ke vzorkům a tím došlo k jejich poškození a znehodnocení pro následující měření na přístroji Makropulus 55.

Třetí série (série C) byla zaměřena na působení podkladové vrstvy na velikost pórů. Bylo připraveno 5 vzorků a každý byl lisován v odlišné podkladové vrstvě. Byla zde použita teplota lisování zjištěná z měření série „A“. Jako podkladové vrstvy jsme zde využili netkané textilie typu spundbond, meltblown, kancelářský a pečicí papír. Vzorky 2 a 3 byly lisovány s použitím stejného podkladového materiálu (meltblown) a to díky použití rozdílného počtu lisovaných nanovlákných vrstev. Dále proběhlo deset měření od každého vzorku na přístroji Makropulus 55. Výsledky měření byly statisticky zpracovány, zaneseny do grafu a následně vyhodnoceny. Porovnávána byla velikost pórů a propustnost (tlakový spád) komerční membrány a nanovlákných membrán pro jednotlivé parametry jejich úprav.

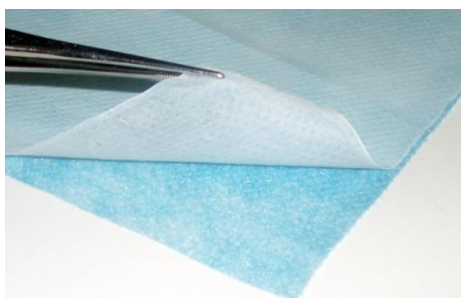
3.2 Popis a parametry použitých nanovlákných vrstev

Nanovlákné vrstvy pro tuto diplomovou práci dodala firma Nanovia s.r.o. sídlící v Litvínově. Pro výrobu nanovlákné vrstvy využívá technologii NanospiderTM založenou na principu elektrostatického zvlákňování z roztoku polymeru.

V experimentu byly využity dva druhy nanovlákné vrstvy z polyamidových vláken přesněji s polyamidu 6 (PA 6), jsou uváděné pod zkráceným názvem Nanovia 5 a Nanovia 8.

Tabulka 2: Parametry použitého materiálu

	NANOVIA 5	SM.ODCH.	POČET MĚŘENÍ	NANOVIA 8	SM.ODCH.	POČET MĚŘENÍ
Plošná hmotnost [g.m ⁻²]	1,27	0,02	3	0,53	0,02	3
Průměr vláken [nm]	128	27	15	138	0,26	15



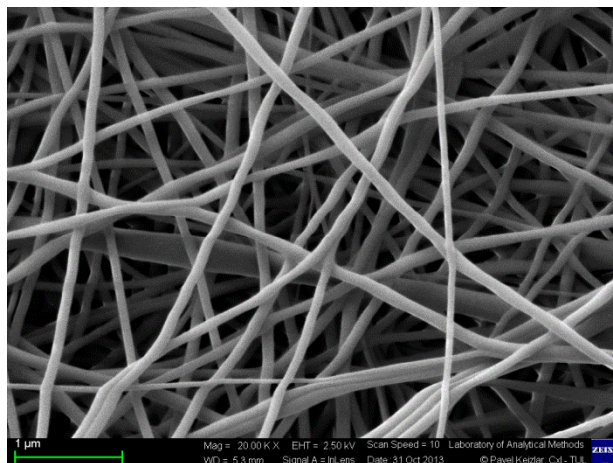
Obrázek 18: Nanovlákná vrstva od firmy Nanovia

3.3 Popis a parametry vzorků

Díky technologii Nanospider™ získáváme vysokou rovnoměrnost průměru vláken v nanovlákněné vrstvě, vlákna se však na sběrnou textilií ukládají chaoticky a nerovnoměrně. Tento jev má za následek velkou variabilitu velikosti pórů v nanovlákněné vrstvě. Ačkoli je průměr vláken v nanometrech velikost pórů v nanovlákněné vrstvě se může pohybovat i ve velikosti několika mikronů. Tento fakt nás přivedl na myšlenku navrstvit nanovlákněné textilie a tím minimalizovat velikost pórů v nanovlákněné vrstvě.

Při tvorbě vzorků byly použity dva druhy nanovlákněné vrstvy Nanovia 5 a Nanovia 8, jejíž parametry jsou uvedeny v předchozí kapitole. Z výsledků experimentu prováděným v rámci diplomové práce Alexandry Voplakalové nám na začátku experimentu byly známe rozsahy vhodných teplot a tlaků. Pro vhodné fyzikální vlastnosti jsme nanесли čtyři nanovlákněné vrstvy (o rozměrech 29,5 a 21 cm) na sebe a následně jsme je s použitím vhodných teplot a tlaku zalisovali.

Na následujícím obrázku jsou znázorněny slisované nanovlákněné vrstvy tvořící membránu z PA6.



Obrázek 19: SEM snímky membrány z PA6

Na povrchu nanovláken (obrázek 19) jsou k vidění fyzikální deformace způsobené teplotou a tlakem při lisování, které přispívají ke zlepšení integrity nanovlákněných vrstev.

V následující tabulce jsou uvedeny základní parametry vzorků, které jsme během experimentu hodnotili. Je zde uveden základní popis vzorků obsahující charakteristiku použitého materiálu, teplotu lisování, počet použitých vrstev při tvorbě vzorků a podkladový materiál, ve kterém byl vzorek lisován.

Tabulka 3: Přehled měřených vzorků

Kód	Popis vzorku	TLOUŠŤKA [mm]	PLOŠNÁ HMOTNOST [g/m ²]
BMTO	Porovnávaná membrána	0,19	92,33
	Série „A“		
A1	Materiál: Nanovia 5 Teplota horní čelisti = 55°C; Teplota spodní čelisti = 25°C 4 nanovláknenné vrstvy mezi kancelářský papír ³	$6,7 \cdot 10^{-2}$	3,08
A2	Materiál: Nanovia 5 Teplota horní čelisti = 115°C Teplota spodní čelisti = 85°C 4 nanovláknenné vrstvy mezi kancelářský papír	$6,7 \cdot 10^{-2}$	3,63
A3	Materiál: Nanovia 5 Teplota horní čelisti = 140°C Teplota spodní čelisti = 120°C 4 nanovláknenné vrstvy mezi kancelářský papír	$6,7 \cdot 10^{-2}$	2,54
	Série „B“ nebyla hodnocena – znehodnocení vzorků		
	Série „C“		
C1	Materiál: Nanovia 8 4 nanovláknenné vrstvy mezi kancelářský papír Teplota spodní i horní čelisti 100°C	$6,7 \cdot 10^{-2}$	2,12
C2	Materiál: Nanovia 8 4 nanovláknenné vrstvy mezi Melt blown ⁴ Teplota spodní i horní čelisti 90°C	0,55	42,19
C3	Materiál: Nanovia 8 8 nanovláknenných vrstev mezi Melt blown ⁴ Teplota spodní i horní čelisti 90°C	0,38	48,24
C4	Materiál: Nanovia 8 4 nanovláknenné vrstvy mezi pečicí papír ⁵ Teplota spodní i horní čelisti 100°C	$6,7 \cdot 10^{-2}$	1,96
C5	Materiál: Nanovia 8 4 nanovláknenné vrstvy mezi Spunbond ⁴ Teplota spodní i horní čelisti 90°C	0,47	627,09

³ Plošná hmotnost papíru 80 g/m²⁴ Složení: polypropylen⁵ Tepelná odolnost do 220 °C

3.4 Popis a parametry použitých měřicích zařízení

V této kapitole jsou popsána zařízení, která byla během experimentu využita. Jednalo se lisovací stroj a přístroj Makropulos 55.

Lisovací stroj

Teplota, tlak a čas jsou při lisování vzorku velice důležitými parametry, které přímo ovlivňují strukturu a integritu nanovlákněné vrstvy. Samotný tlak nemá příliš velký vliv na chování nanovlákněné vrstvy, musí se k tomu přidat teplota a čas. Teplotu a čas musíme volit s ohledem na vlastnosti lisovaného vzorku. Jeho velikou výhodou je rozsah použitelných parametru při lisování (parametry lisovacího stroje jsou uvedeny v tabulce 4). Abychom zamezili kontaminaci vzorku prachem nebo jinými nečistotami, byla při lisování použita syntetická polyuretanová pryž, která zamezuje usazování prachu na svém povrchu a zároveň rovnoměrně rozprostírá působící tlak po celé ploše lisovaného vzorku.

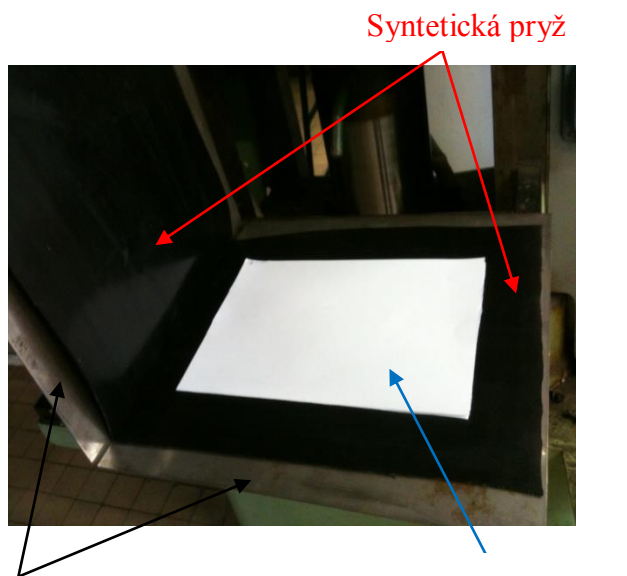
Lisovací stroj je dostupný v poloprovozu na Katedře netkaných textilií TUL.

Tabulka 4: Parametry lisovacího stroje

PARAMETRY LISOVACÍHO STROJE	
Teplota [°C]	0-250
Tlak [MPa]	0 – 10



a)



Ocelové pláty

b)

Obrázek 20: a) Lisovací stroj, b) Detailní náhled umístění lisovaného vzorku

Zhotovený vzorek byl spolu s podkladovým materiálem vložen mezi dvě syntetické pryže o rozměrech 40 a 33 cm (viz. obrázek 20 b)). Abychom předešli poškození pryže hrubými čelistmi lisovacího stroje, jsou při lisování použity dva hladké ocelové pláty, mezi které je pryž spolu s lisovacím vzorkem vložena.

Nejprve byly lisovány vzorky série „A“, u kterých byla použita odlišná teplota, tlak 8,6 MPa a lisování probíhalo po dobu 1 minuty. Poté probíhalo lisování série „B“. Vzorky byly bohužel díky lisování znehodnoceny a nebylo možné proměřit jejich filtrační vlastnosti. Následovala příprava a lisování série „C“, při které byla použita teplota lisování získána z vyhodnocení dosažených výsledků ze série „A“, tedy 100°C, tlak 8,6 MPa po dobu 1 minuty.

Testovací zařízení pro určení velikosti pórů bublinkovou metodou

Ke zjišťování velikosti průměrného a maximálního pórů byl při experimentu využit přístroj Makropulos 55 pracující na principu tzv. Bublínkové metody. Měření pórů v trojrozměrné struktuře vlákných materiálů, do kterých řadíme i nanovlákněné vrstvy, je velice obtížné. Jako jediný použitelný způsob měření velikosti póru je metoda Bublínkového testu (Bubble - point method). Metoda Bublínková testu vychází z předpokladu, že tlak potřebný k vytlačení vzduchové bubliny skrz kapilární pór je nepřímě úměrný jeho tvaru. Jinými slovy lze tento jev charakterizovat jako sílu, která proniká pórem je dána velikostí povrchového napětí a obvodu póru (gravitační sílu můžeme v tomto případě zanedbat). Zároveň z druhé strany působíme na filtrační médium tlakem vzduchu, který se snaží kapalinu z textilního útvaru vytěsnit. Síla vytlačující kapalinu z póru je dána působícím tlakem a plochou póru. Z rovnováhy síly dané povrchovým napětím a vynaloženým tlakem vytlačující kapalinu z póru lze vypočítat jeho velikost, která je dána následujícím vztahem: [25],[27]

$$d = \frac{4\gamma}{\Delta p} \quad (5)$$

kde: d ...je průměr póru [μm]

γ ... povrchové napětí kapaliny [mN/m]

Δp ...tlak [Pa]

V následující tabulce jsou uvedeny parametry přístroje Makropulos 55.

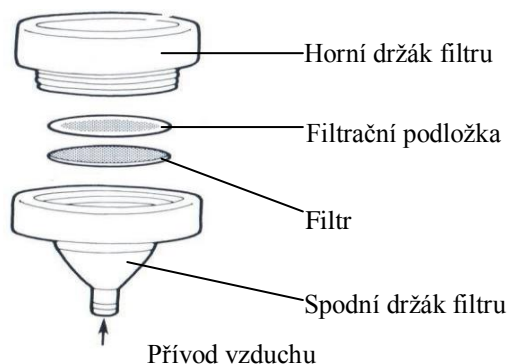
Tabulka 5: Parametry přístroje Makropulos 55 [25],[27]

Parametry přístroje Makropulos 55	
Minimální měřitelná velikost pórů	100 nm
Maximální měřitelná velikost pórů	15,0 μm
Aplikovaná kapalina	ethanol, minerální olej, voda
Rozsah tlakového spádu	0 - 0,6 MPa
Velikost vzorku	19,6 cm^2
Norma	ASTM F316 - A3



Obrázek 21: Makropulos 55

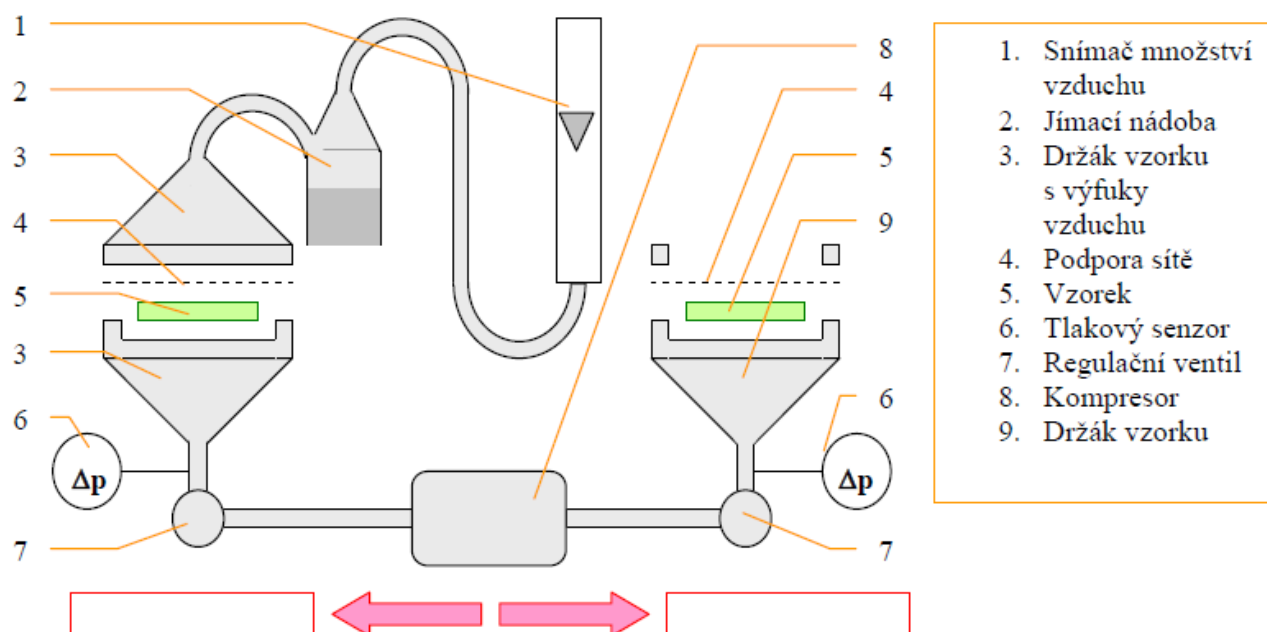
Měření na přístroji Makropulos 55 probíhalo následujícím způsobem. Nejprve bylo zapotřebí upravit tvar vzorků tak, aby odpovídaly rozměrům držáku filtru přístroje. Vzorky byly pomocí raznice vyraženy do kruhového tvaru o průměru 47 mm. Filtrační plocha membrány se odvíjí od plochy filtrační podložky, která má průměr 37 mm. Celková filtrační plocha vzorku tedy činí $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Vzorek filtru je spolu s filtrační podložkou umístěn ve spodním dílu držáku filtru a následně upevněn horním držákem. Uložení měřeného vzorku v držáku filtru je znázorněno na následujícím obrázku.



Obrázek 22: Umístění vzorku filtru ve filtračním držáku přístroje Makropulos 55 [28]

Nejprve byl proměřen průtok vzduchu a množství použitého tlaku na suchém vzorku. Tlak jsme zvyšovali pomocí regulátoru vždy o 0,5 baru, při každém zvýšení tlaku byla zaznamenávána hodnota průtoku vzduchu vzorkem. Následně byl vzorek smočen v minerálním oleji s povrchovým napětím 49 mN/m a proměřen znovu. Ovšem při každém zvýšení tlaku bylo zapotřebí vyčkat na ustálení hodnoty průtoku vzduchu a to minimálně tři minuty. Z naměřených dat suchého a smočeného vzorku zanesených do grafu, jsme získali potřebné hodnoty k výpočtu průměrného a maximálního póru (podle vzorce (5)).

Na obrázku 23 je znázorněno schéma zařízení pro testování velikosti póru pracující na principu Bublínkové metody.



Obrázek 23: Schéma přístroje Makropulos [29]

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

V následující kapitole diplomové práce jsou uvedeny výsledky experimentu, které byly získány pomocí měřících zařízení uvedených v předchozí kapitole. Získaná data jsou statisticky zpracována a uvedena v tabulkách, ke kterým je zhotoven graf.

4.1 Měření velikosti pórů membrány z BMTO Group a.s.

Pro účinnou filtraci kapalin je nejdůležitější znát velikost pórů ve filtračním médiu a v našem případě v komerčně vyráběné membráně. Zjišťování velikosti pórů bylo prováděno na přístroji Makropulos 55 pracující na principu Bublínkové metody. Celkově bylo provedeno pět měření. Vzorky měly kruhový tvar o průměru 4,5 cm. Z počátku bylo prováděno měření zaměřené na zjištění velikosti maximálního i průměrného póru. Bylo však velice obtížné získat z měřených dat hodnotu pro výpočet průměrného póru (viz. příloha č. 5), zaměřili jsme se tedy na zjištění velikosti maximálního póru, který je pro filtrační proces podstatnější. Důvodem problémů při měření průměrného póru byla malá pevnost podkladové destičky přístroje, která se vkládá s testovaným vzorkem do držáku filtru přístroje.

V tabulce 6 jsou uvedeny výsledky velikosti maximálního póru komerčně dostupné membrány.

Tabulka 6: Velikost maximálního póru komerčně dostupné membrány

Membrána BMTO				
	Průměr [μm]	Sm.odchylka [μm]	Var.koeficient [%]	95 % IS
Velikost maximálního póru	0,944	0,3838	38,7	<0,658;1,33>
Velikost průměrného průtočného póru	Odhad 0,26 – 0,3			

Naměřená hodnota maximálního pórů je v průměru 0,994 μm . Naším cílem při tvorbě nanovlákněné membrány je tedy dostat se velikostí maximálního póru pod jeden mikrometr. Velikost průměrného póru nebylo možné přesně změřit, z grafických výsledků však lze aproximovat hodnotu průměrného póru v rozsahu 0,26 – 0,3 μm . Z výsledků

vyplývá velký rozdíl mezi hodnotou maximálního a průměrného póru, což je důkazem velké distribuce velikostí a tedy i malé hmotové stejnoměrnosti testované membrány.

4.2 Vyhodnocení série „A“

Cílem série „A“ bylo nalezení optimální teploty lisování, která by měla vliv na výslednou velikost pórů a zmenšení velikosti maximálního póru pod 1 μm . Z tohoto důvodu byla na vzorky použita odlišná teplota lisování a následně byly prověřeny jejich filtrační vlastnosti na přístroji Makropulos 55. Nejprve jsme zalisovali vzorek A1, na který byla použita teplota horní čelisti lisovacího stroje 55°C a teplota spodní čelisti 25°C. Pro lisování vzorku A2 se teplota obou čelistí zvýšila o 60°C a vzorek A3 jsme lisovali při teplotách horní čelisti 140°C a spodní čelisti 120°C. Doba lisování byla stanovena na 1 minutu.

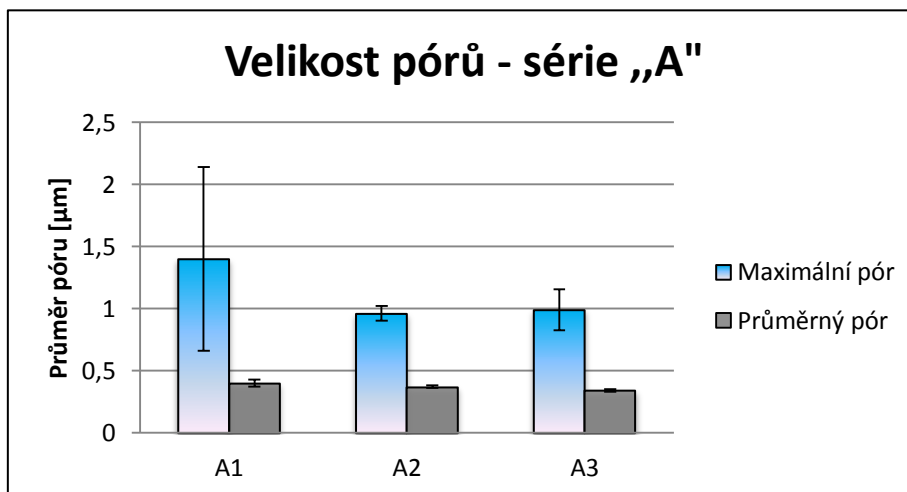
4.2.1 Velikost maximálního a průměrného průtočného póru

Velikost pórů v nanovlákněné vrstvě byla zjišťována na přístroji Makropulos 55. Celkově byly provedeny tři měření od každého vzorku, ze kterých byl vypočten průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient. Tabulky a grafy získané měřením vzorků jsou k nahlédnutí v příloze č. 3.

Tabulka 7: Výsledky velikost póru vzorků série „A“

Velikost maximálního póru			
	A1	A2	A3
Průměr [μm]	1,403	0,967	0,996
Směrodatná odchylka [μm]	0,740	0,058	0,165
Variační koeficient [%]	52,74	5,99	4,09
Velikost průměrného póru			
	A1	A2	A3
Průměr [μm]	0,4	0,367	0,343
Směrodatná odchylka [μm]	0,028	0,009	0,012
Variační koeficient [%]	7,071	2,57	3,63

Z tabulky 7 byl zpracován graf, který přehledně znázorňuje naměřené hodnoty velikosti maximálního a průměrného póru.



Obrázek 24: Graf: Série „A“ – Velikost naměřeného póru

Na předchozím obrázku je vyobrazen graf znázorňující velikost naměřeného průměrného a maximálního póru první série vzorku. Naším cílem je tvorba nanovlákněné membrány s velikostí maximálního póru pod jeden mikrometr. Z grafu je patrné, že nejlepší hodnoty velikosti pórů dosáhl vzorek A2, kde byla naměřena průměrná hodnota maximálního póru $0,967 \mu\text{m}$ a hodnota průměrného póru činila $0,367 \mu\text{m}$. Nejmenší velikost průměrného póru však byla naměřena u vzorku A3 a to $0,343 \mu\text{m}$, hodnota maximálního póru však byla naměřena vyšší než u vzorku A2 ($0,996 \mu\text{m}$). Proto jsme upřednostnili vzorek A2, který byl lisován při teplotě $T_{\text{HČ}} = 115^{\circ}\text{C}^6$ a $T_{\text{SČ}} = 85^{\circ}\text{C}^7$, protože velikost maximálního póru je pro nás podstatnější. Velikost pórů ve filtračním médiu nám zároveň udává velikost filtrovaných částic, z tohoto důvodu je našim cílem zhotovit nanovlákněnou membránu s co nejmenšími póry, aby zachycení filtrovaných částic bylo co nejúčinnější.

4.2.2 Tlaková charakteristika

Tlaková charakteristika popisuje vztah mezi tlakovým spádem membrány a velikostí průtoku kapaliny. Vyjadřuje odpor filtru vůči toku disperzního prostředí a rozdíl tlaků před a za filtrem. Jak již bylo dokázáno výzkumy, se snižující se velikostí pórů se zpravidla snižuje průtok vzduchu a zvyšuje se tlakový spád. Díky velkému množství pórů by tlaková charakteristika nanovlákněné membrány měla být příznivá. Proto mají nanovlákněná v kapalinové filtraci veliký potenciál.

⁶ $T_{\text{HČ}}$ – teplota horní čelisti lisovacího stroje

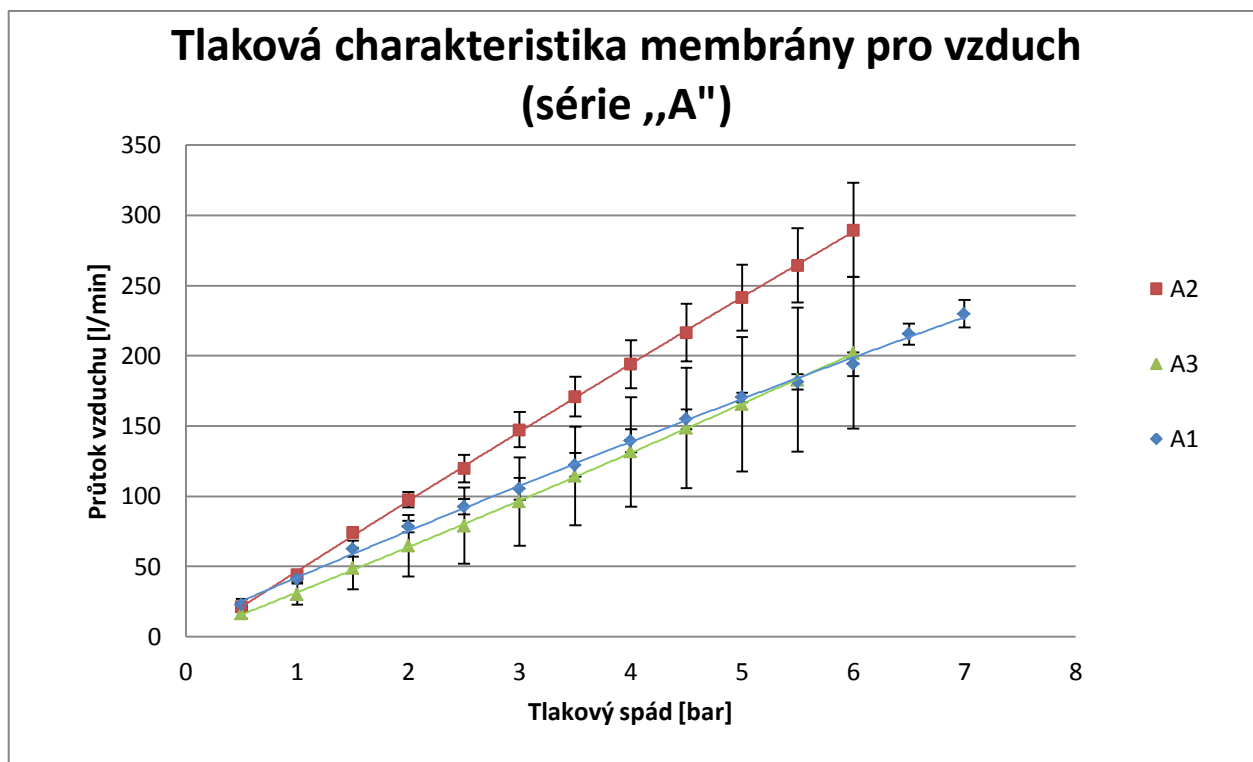
⁷ $T_{\text{SČ}}$ – teplota spodní čelisti lisovacího stroje

V tabulce 8 jsou uvedené hodnoty naměřeného tlakového spádu, vypočtené hodnoty průměrného průtoku vzduchu vzorkem v litrech za minutu, získané ze tří prováděných měření. Hodnoty jsou doplněny příslušnými intervaly spolehlivosti.

Tabulka 8: Tlaková charakteristika série „A“

VZOREK	A1		A2		A3	
	Průtok [l/min]		Průtok [l/min]		Průtok [l/min]	
Tlakový spád [bar]	Průměr	Interval spolehlivosti	Průměr	Interval spolehlivosti	Průměr	Interval spolehlivosti
0,5	22,67	<18,56;26,78>	21,5	<21;22>	16,33	<13,03;19,63>
1	41	<38,84;43,16>	44,5	<43;46>	30,33	<22,74;37,92>
1,5	62,67	<56,88;68,46>	74,25	<72;76,5>	48,67	<33,85;63,49>
2	78,33	<74,22;82,44>	97,5	<92;103>	64,67	<42,85;86,49>
2,5	92,67	<87,23;98,11>	119,75	<110;129,5>	79	<51,82;106,18>
3	105,33	<97,43;113,23>	147,5	<135;160>	96,33	<65;127,66>
3,5	122,33	<113,84;130,82>	171	<157;185>	114,33	<78,95;149,38>
4	139,67	<131,49;147,85>	194	<177;211>	131,67	<92,77;170,57>
4,5	155	<147,93;162,07>	216,5	<196;237>	148,67	<105,62;191,72>
5	170,33	<167,03;173,63>	241,5	<218;265>	165,33	<117,49;213,17>
5,5	181,33	<175,9;186,76>	264,5	<238;291>	183	<131,77;234,23>
6	194	<185,4;202,6>	289,5	<256;323>	202	<147,99;256,01>
6,5	215,5	<208;223>				
7	230	<220;240>				

Pro přehlednost je z naměřených a vypočtených dat uvedených v tabulce vyhotoven graf znázorňující vztah mezi tlakovým spádem a průtokem vzduchu vzorkem.



Obrázek 25: Graf: série „A“ - Tlaková charakteristika

Naším cílem je navrhnout takovou nanovláknennou membránu, která bude vykazovat vysoký průtok kapaliny a zároveň nízký tlakový spád potřebný k filtračnímu procesu. Z obrázku 25 je patrné, že nejlepší poměr průtoku vzduchu a tlakového spádu vykazuje vzorek A2 (parametry vzorku jsou uvedeny v kapitole 3.3).

4.2.3 Permeabilita

Permeabilita neboli propustnost je schopnost transportu daného množství tekutiny přes porézní prostředí, v našem případě nanovláknennou vrstvu. Permeabilita má tedy velký vliv na rychlost procesu filtrace a zároveň tím ovlivňuje potřebnou velikost plochy filtračního média. Nedostatečná permeabilita je kompenzována větší plochou membrány a tím ovlivňuje i investiční náklady.

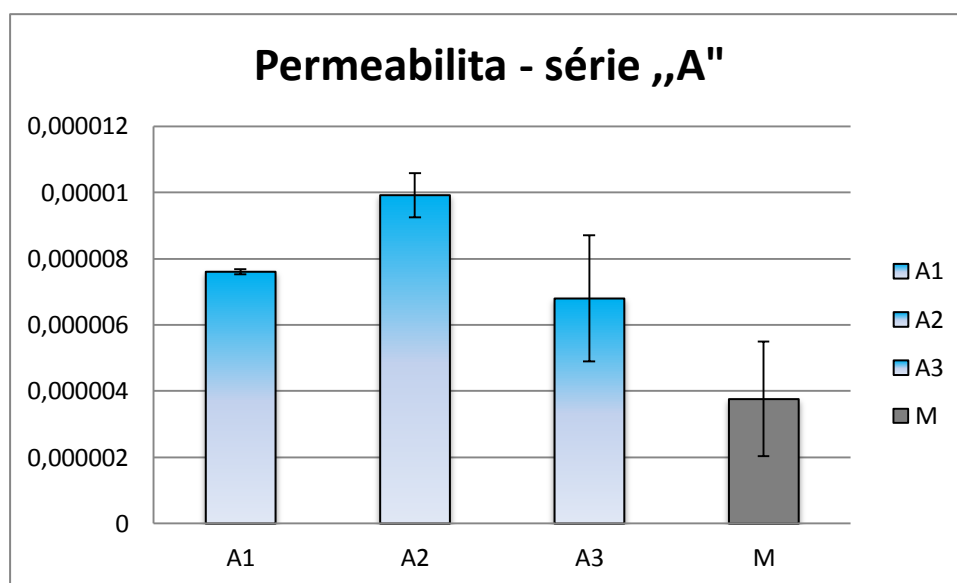
Permeabilita byla zjišťována z naměřených dat na přístroji Makropulos 55. Ke každému měření byla vypočítána jeho permeabilita a následně vypočtena její celková průměrná hodnota ke každému vzorku. Pro výpočet permeability byl použit vzorec (2) na straně 21.

V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty permeability doplněné o směrodatnou odchylku a intervaly spolehlivosti.

Tabulka 9: Permeabilita série „A“

PERMEABILITA [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]			
	A1	A2	A3
Průměr [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$7,61 \cdot 10^{-6}$	$9,92 \cdot 10^{-6}$	$6,80 \cdot 10^{-6}$
Směrodatná odchylka [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$8,14 \cdot 10^{-8}$	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$
Interval spolehlivosti	$<7,53 \cdot 10^{-6}; 7,69 \cdot 10^{-6}>$	$<9,25 \cdot 10^{-6}; 1,06 \cdot 10^{-5}>$	$<4,9 \cdot 10^{-6}; 8,7 \cdot 10^{-6}>$

Pro úplnost je na následujícím obrázku znázorněn graf zjištěné permeability vzorku A1, A2 a A3 doplněný o intervaly spolehlivosti. Pro srovnání je do grafu zanesena i permeabilita komerčně dostupné membrány, kde byla naměřena hodnota $3,76 \cdot 10^{-6}$ ⁸.



Obrázek 26: Graf: série „A“ - Permeabilita vzorků

Pro filtrační proces je žádoucí co největší hodnota permeability, protože čím je transport kapaliny přes nanovláknennou membránu rychlejší, tím se zvyšuje i rychlost filtračního procesu a snižují se tak náklady na provoz filtrační jednotky. Z grafu uvedeného na obrázku 26 vyplývá, že nejvyšší hodnota permeability byla naměřena u vzorku A2, která dosahuje $7,61 \cdot 10^{-6}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$] a nejnižší pak u vzorku A3, což dokazuje korektnost výsledků tlakové charakteristiky vzorků.

Z výsledků měření můžeme konstatovat, že nejpříznivějších výsledků dosáhl vzorek s označením A2, který byl lisován při $T_{\text{HC}} = 115^\circ\text{C}$ a $T_{\text{SČ}} = 85^\circ\text{C}$. Pro lisování dalších sérií

⁸ Podrobnější informace o membráně jsou uvedeny v kapitole 4.3.3 tabulka 13

byla jako optimální teplota stanovena teplota 100°C horní i spodní čelist lisovacího stroje. Hodnotu 100°C jsme získali zprůměrováním použitých teplot čelistí při lisování vzorku A2.

4.3 Vyhodnocení série „C“

Série vzorku označována jako „C“ byla zaměřena na působení podkladové vrstvy na velikost pórů v nanovlákněné membráně. Jako podkladové vrstvy jsou zde použity netkané textilie typu spunbond a meltblown skládajících se z polypropylenu, dále kancelářský a pečicí papír. Hlavním důvodem použití podkladových vrstev při lisování je zamezení mechanickému poškození nebo případnému usazování nečistot na povrchu nanovlákněné membrány. Struktura podkladové vrstvy je klíčová pro výslednou strukturu nanovlákněné membrány. Z tohoto důvodu byl jako vhodný podkladový materiál zvolen kancelářský papír. Pro proměření filtračních vlastností musela být nanovlákněná membrána z kancelářského papíru vyjmuta a vložena na podkladovou destičku přístroje Makropulos 55. Oddělení nanovlákněné membrány od kancelářského papíru však bylo problematické a docházelo k mechanickému poškození samotné membrány. Díky svému hladkému a nepřilnavému povrchu byl u dalšího vzorku zvolen pečicí papír, ze kterého šla nanovlákněná membrána bez mechanického poškození snadno vyjmout. Netkané textilie typu meltblown a spunbond jsou z dostupných materiálů svou strukturou nanovláknům nejbližší, tudíž byly zvoleny jako podkladové vrstvy u dalších vzorků. Velikost pórů v netkaných textiliích je dostatečně velká (desítky mikrometrů), a proto není zapotřebí oddělení podkladové vrstvy od nanovlákněné membrány. Netkaná textilie nemá vliv na výsledky filtračních vlastností nanovlákněné membrány a zároveň je tím zvýšena její mechanická odolnost potřebná při membránové filtraci.

U vzorků označených jako C2 a C3 byla při jejich zhotovení použita stejná podkladová vrstva (netkaná textilie typu meltblown) z důvodu rozdílného počtu nanovlákněných vrstev vzorků.

Abychom zamezili změnám tvaru a vlastností podkladové textilie vlivem teploty při lisování a tím i nežádoucí změnu vlastností nanovlákněné membrány, byla použita při lisování teplota zvolená s ohledem na teplotní rozsah podkladového materiálu.

4.3.1 Velikost maximálního a průměrného průtočného póru

Velikost pórů vzorků série „C“ byla zjišťována na přístroji Makropulos 55. Pro zjištění hodnot pro výpočet velikosti pórů byl testovaný vzorek nejprve měřen za sucha a následně bylo provedeno měření smočeným vzorek minerálním olejem. Naměřená data byla zanesena do grafu a spojnice zanesených křivek nám poskytly potřebné hodnoty pro výpočet průměru póru.

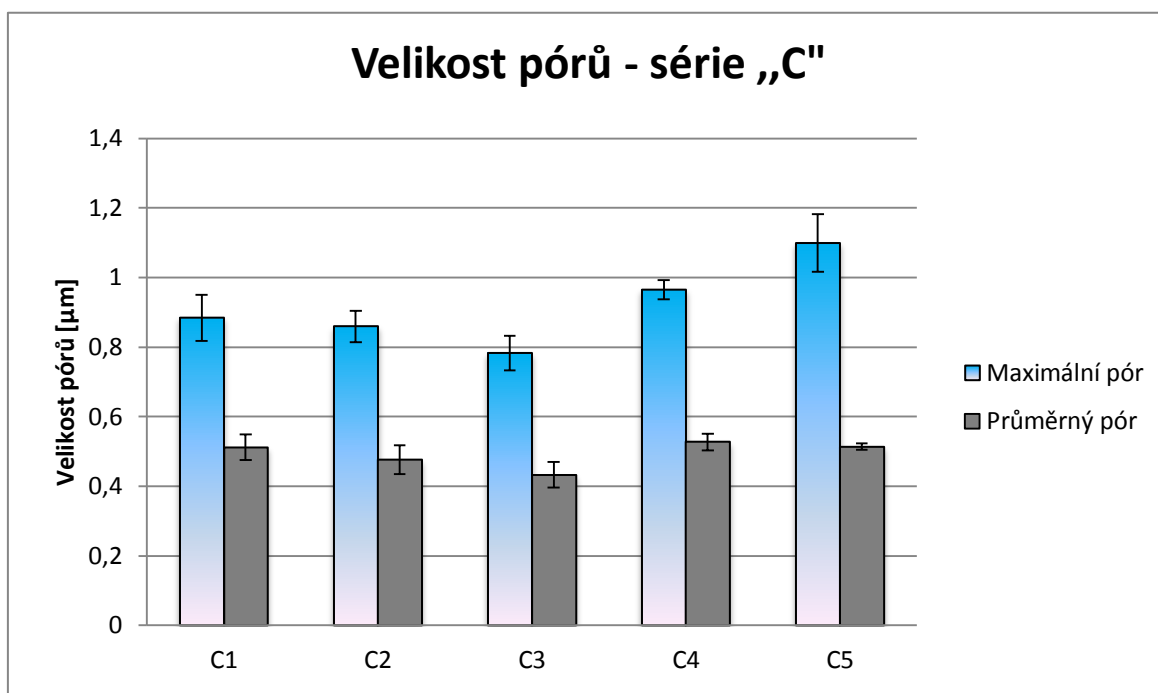
Celkově bylo provedeno deset měření pro každý typ vzorku. Z hodnot získaných měření byla vypočtena průměrná hodnota, směrodatná odchylka, variační koeficient a intervaly spolehlivosti. Průměrné hodnoty měření jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10: Velikost maximálního a průměrného póru

Velikost maximálního póru					
	C1	C2	C3	C4	C5
Průměr [μm]	0,88	0,86	0,783	0,965	1,099
Sm.odch.[μm]	0,12	0,073	0,079	0,045	0,133
Var.koef. [%]	11,48	8,46	10,12	4,66	12,11
95%IS	<0,818;0,95>	<0,815;0,905>	<0,734;0,832>	<0,937;0,993>	<1,02;1,18>
Velikost průměrného póru					
	C1	C2	C3	C4	C5
Průměr [μm]	0,509	0,476	0,433	0,527	0,514
Sm.odch.[μm]	0,055	0,066	0,058	0,387	0,015
Var.koef.[%]	11,18	13,87	13,47	7,35	2,91
95% IS	<0,473;0,547>	<0,435;0,517>	<0,397;0,469>	<0,503;0,551>	<0,504;0,524>

Naším cílem je zhotovit nanovláknennou membránu s velikostí maximálního póru pod 1 μm. Z tabulky je patrné, že tuto podmínku splňují první čtyři vzorky. U vzorku C5 byla naměřena hodnota maximálního póru 1,099 μm, můžeme tedy považovat podkladový materiál typu spundbond za nevyhovující pro lisování nanovláknenné membrány. Zároveň můžeme konstatovat, že podkladová vrstva výrazně ovlivňuje velikosti pórů v nanovláknenné membráně.

Pro přehlednost byly zjištěné hodnoty zaneseny do grafu, ve kterém jsou graficky znázorněny hodnoty velikosti maximálního a průměrného průtočného póru ve zkoumaných vzorcích.



Obrázek 27: Graf. Série „C“ – Velikost naměřeného póru

Z grafu uvedeného na obrázku 27 vyplývá, že nejmenší velikost maximálního a průměrného pórů byla naměřena u vzorku C3 a to $0,783 \mu\text{m}$ (maximální pór) a $0,433 \mu\text{m}$ (průměrný pór). Vzorek C3 byl zalisován v netkané textilií typu meltblown při teplotě 90°C . Velice uspokojivých výsledků dosáhl i vzorek C2, u kterého byly naměřeny velikosti maximálního póru $0,86 \mu\text{m}$ a velikost průměrného póru $0,476 \mu\text{m}$. Při tvorbě vzorků C2 a C3 byly použity identické parametry, liší se od sebe pouze počtem použitých nanovlákných vrstev. U vzorku C2 byly použity čtyři a u vzorku C3 osm nanovlákných vrstev. Při použití osmi nanovlákných vrstev se snížila velikost maximálního póru oproti vzorku C2 o 9,3% a průměrného o 6,9%. Můžeme tedy prohlásit, že při použití dvojnásobného počtu nanovlákných vrstev nebylo dosaženo adekvátního výsledku snížení velikosti pórů a z ekonomického hlediska nedoporučujeme jeho průmyslovou výrobu.

4.3.2 Tlaková charakteristika

Tato kapitola popisuje tlakovou charakteristiku vzorků série „C“. Bylo provedeno deset měření pro každý typ vzorku. Pro lepší orientaci jsou naměřené hodnoty rozděleny do dvou tabulek. V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty vzorků C1, C2 a C3, v tabulce 12 hodnoty

naměřené u vzorku C4 a C5. V tabulkách jsou zobrazeny hodnoty průtoku vzduchu vzorkem v závislosti na použitém tlakovém spádu, doplněné o intervaly spolehlivosti.

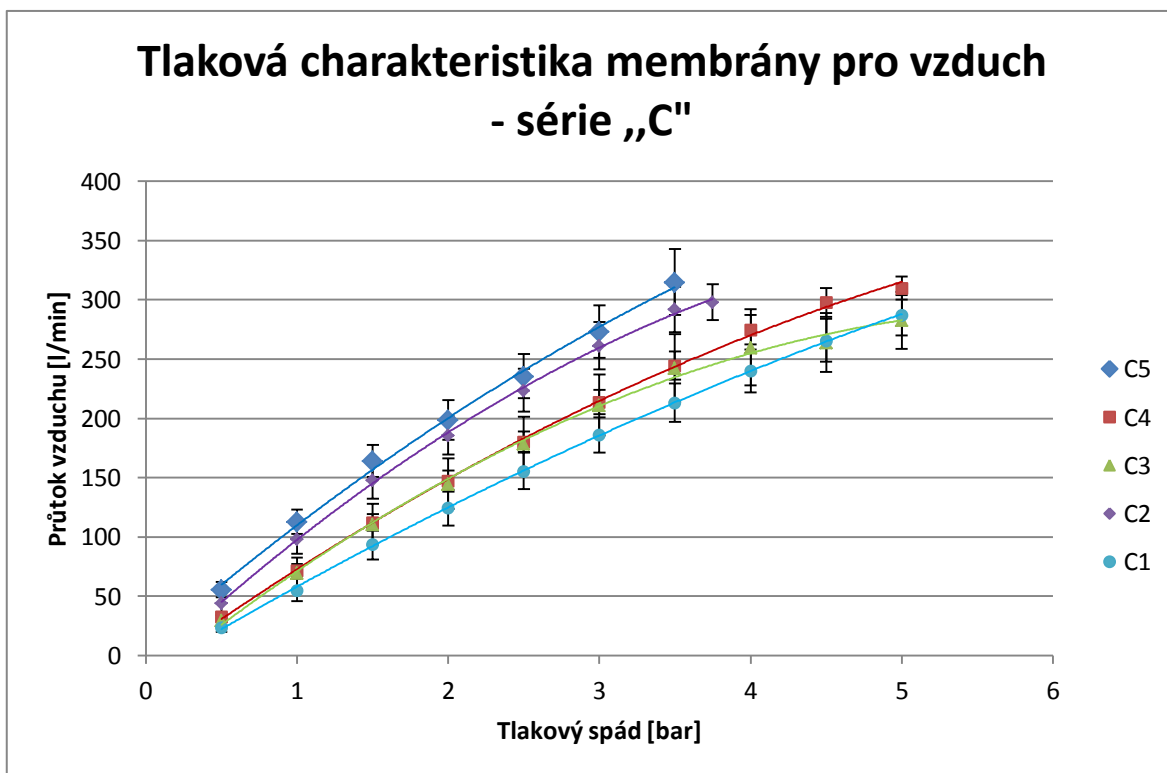
Tabulka 11: Tlaková charakteristika vzorku C1, C2, C3

VZOREK	C1		C2		C3	
	Průtok [l/min]		Průtok [l/min]		Průtok [l/min]	
Tlakový spád [bar]	Průměr	Interval spolehlivosti	Průměr [l/min]	Interval spolehlivosti	Průměr	Interval spolehlivosti
0,5	23,78	<19,74;27,82>	44,2	<36,3;52,1>	29,6	<25,13;34,07>
1	55,22	<45,62;64,82>	98,3	<85,8;110,8>	69,5	<56,26;82,74>
1,5	93,67	<81,08;106,23>	148,1	<132,07;164,13>	110,7	<93,35;128,05>
2	124,67	<109,59;139,75>	185,6	<169,35;201,85>	144,9	<123,88;166,1>
2,5	155,67	<140,18;171,16>	223,8	<205,48;242,12>	178,5	<155,43;201,57>
3	186	<170,92;201,08>	261,3	<241,18;281,42>	211,3	<185,67;236,93>
3,5	213,33	<197,07;229,59>	291,9	<272,65;311,15>	242,5	<213,72;271,28>
4	240,11	<221,92;258,3>	298	<282,97;313,03>	260	<227,75;292,25>
4,5	265,88	<247,7;284,05>			263,83	<239;288,66>
5	287,17	<270,03;304,05>			282,8	<258,89;306,71>

Tabulka 12: Tlaková charakteristika vzorku C4 a C5

VZOREK	C4		C5	
	Průtok [l/min]		Průtok [l/min]	
Tlakový spád [bar]	Průměr	Interval spolehlivosti	Průměr	Interval spolehlivosti
0,5	32,6	<31,19;34,01>	55,5	<49,09;61,91>
1	71,9	<66,73;77,07>	112,7	<102,45;122,95>
1,5	112,3	<105,24;119,36>	164	<150,36;177,64>
2	147,1	<138,38;155,82>	198,8	<182,03;215,57>
2,5	180,5	<171,89;189,11>	235,5	<216,89;254,11>
3	213,7	<203,41;223,99>	273,3	<251,14;295,46>
3,5	244,6	<232,86;256,34>	315,1	<287,48;342,72>
4	274,7	<262,3;287,1>		
4,5	297,86	<285,9;309,82>		
5	310	<300,09;319,91>		

Z tabulky 11 a 12 byl zpracován souhrnný graf, který přehledně znázorňuje množství průtoku vzduchu vzorkem v l/min a velikost působícího tlaku v barech.



Obrázek 28: Graf: Série „C“ – Tlaková charakteristika membrány

U tohoto experimentu dosáhl nejlepších výsledků vzorek C5 (u kterého byla naměřena největší velikost maximálního póru) a vzorek C2. Nejnižší hodnoty pak byly naměřeny u vzorku C1. Srovnáme-li vzorek C2 a C3, vzorek C3 má výrazně horší propustnost vzduchu než vzorek C2. To je způsobeno vyšším počtem nanovlákných vrstev při jeho tvorbě. Tímto je potvrzen předpoklad, že se zvyšujícím se množstvím použitého materiálu se zvyšuje i tlakový spád. Použití vyššího počtu nanovlákných vrstev se tedy projevuje jako nežádoucí a zároveň prokazuje, že použití čtyř nanovlákných vrstev je ideální.

4.3.3 Permeabilita

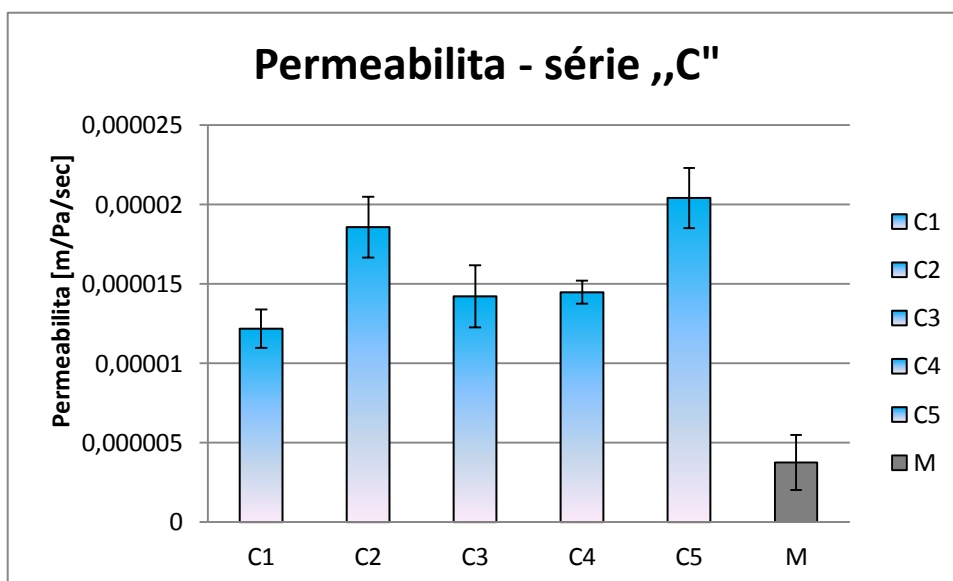
Výkon dané membrány je určován mimo jiné i intenzitou objemového toku permeátu membránou, tedy permeabilitou. Základním principem zjišťování permeability je měření průtoku tekutiny membránou při postupném zvyšování tlakového rozdílu.

Permeabilita byla zjišťována stejným způsobem jako při sérii „A“. Pro každý vzorek bylo provedeno deset měření a z nich vypočítána průměrná permeabilita vzorků. V tabulce 13 jsou uvedeny vypočítané hodnoty permeability spolu se směrodatnou odchylkou a intervalem spolehlivosti. Pro porovnání je v tabulce uvedena i hodnota permeability komerčně dostupné membrány (označená písmenem „M“).

Tabulka 13: Permeabilita série „C“

PERMEABILITA [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]			
	C1	C2	C3
Průměr [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
Směrodatná odchylka [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$
Interval spolehlivosti	$<1,3 \cdot 10^{-5}; 1,34 \cdot 10^{-5}>$	$<1,67 \cdot 10^{-5}; 2,05 \cdot 10^{-5}>$	$<1,23 \cdot 10^{-5}; 1,62 \cdot 10^{-5}>$
	C4	C5	M
Průměr [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$
Směrodatná odchylka [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$
Interval spolehlivosti	$<1,38 \cdot 10^{-5}; 1,52 \cdot 10^{-5}>$	$<1,85 \cdot 10^{-5}; 2,23 \cdot 10^{-5}>$	$<2,02 \cdot 10^{-6}; 5,5 \cdot 10^{-6}>$

Na následujícím obrázku je uveden graf permeability vzorků. Na grafu je dobře viditelné, který vzorek dosáhl nejvyšší permeability a naopak vzorek, u kterého byly naměřeny nejméně příznivé hodnoty. Pro srovnání je do grafu zanesena i permeabilita komerčně dostupné membrány označená jako „M“.



Obrázek 29: Graf Série „C“ – Permeabilita vzorků

Obrázek 29 zobrazuje graf permeability vzorků série „C“. Z grafu je patrné, že působení podkladové vrstvy má na permeabilitu nanovlákněné membrány výrazný vliv. Výsledky experimentu potvrzují výsledky předchozího experimentu. I v tomto případě byla naměřena nejvyšší permeabilita u vzorku C5. U vzorku C5 však byla naměřena největší

hodnota velikosti maximálního póru. Z tohoto důvodu dáváme přednost vzorku C2, u kterého byla naměřena permeabilita $1,86 \cdot 10^{-5} [\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$.

5. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce je určení podmínek úpravy nanovlákněné membrány určené pro čištění vody. Prakticky se jedná o minimalizaci velikosti pórů v nanovlákněné membráně, následné zvýšení účinnosti filtrace a docílení přímého zachycení separovaných částic na povrchu membrány z důvodu možnosti jejího čištění během procesu filtrace. Velikost pórů v nanovlákněné membráně byla optimalizována tak, aby odpovídala komerčně vyráběné membráně určené k úpravě vody. Výhodou nanovlákněné membrány by měla být vyšší propustnost a zároveň by se měla zachovat filtrační účinnost. Tato práce navazuje na výzkum prováděn v rámci Diplomové práce Alexandry Voplakalové, která se zabývala základními podmínkami fyzikálních úprav nanovlákněných vrstev. Na počátku práce nám byly známy základní rozsahy vhodných teplot a tlaků potřebné k lisování vzorků.

Na filtrační materiály určené k filtraci vody jsou kladeny stále vyšší požadavky. Hlavním ukazatelem efektivity filtrace je velikost pórů membrány, která nám zároveň udává velikost zachycených částic. Trendem v kapalinové filtraci je vyvinout filtr, který by zachytil co nejmenší částice. Velkým přínosem v této oblasti byl vývoj nanovláken. Z nanovláken lze vyrobit efektivnější filtr schopný filtrovat velice malé částice, zároveň klade menší odpor na proudění kapaliny, tím méně zatěžuje čerpadla, klesá spotřeba energie a s ní související náklady na provoz filtračního zařízení. Pokusy s použitím klasických nanovlákněných vrstev pro čištění vody však přes počáteční dobré výsledky selhaly, neboť submikronové částice ve vodě obsažené byly zachytávány uvnitř filtru, což znemožnilo jeho průběžné čištění a vedlo k rychlému a nevratnému zanesení. To vede ke snaze zmenšit velikost pórů nanovlákněné vrstvy a následnému zachycení částic na povrchu.

V úvodu experimentu byly zjišťovány filtrační charakteristiky (velikost maximálního a průměrného průtočného póru) komerčně vyráběné membrány, kterou jsme měli k dispozici. Bylo provedeno pět měření na přístroji Makropulos 55. Průměrná hodnota velikosti maximálního póru činila 0,994 μm . Velikost průměrného póru nebylo možné přesně změřit, z důvodu nedostatečné mechanické odolnosti podkladové destičky přístroje. Z grafických výsledků byla hodnota průměrného póru pouze aproximována v rozmezí

od 0,26 – 0,3 μm . Z výsledků tedy vyplývá, že našim cílem při výrobě nanovlákněné membrány je docílit velikosti maximálního póru pod 1 μm .

Pro přípravu nanovlákněné membrány byly použity komerčně vyráběné polyamidové nanovlákněné vrstvy s dvěmi plošnými hmotnostmi. Důvodem použití polyamidových nanovláken jsou vhodné termoplastické vlastnosti, chemická a biologická odolnost a hmotová stejnoměrnost vrstev. Z důvodu minimalizace velikosti pórů v nanovlákněné vrstvě byla nanovlákněná textilie navrstvena a pro zlepšení integrity za použití tlaku a teploty zalisována. Právě teplota a tlak jsou velice důležité parametry, které ovlivňují výslednou strukturu nanovlákněné textilie.

První série - série „A“ byla zaměřena na zjištění optimální teploty lisování. Byla provedena tlaková charakteristika, změřena velikost pórů a spočítána permeabilita ke každému vzorku.

Při měření velikosti pórů v nanovlákněné membráně bylo zjištěno, že nejlepších výsledků dosáhl vzorek A2 při teplotě lisování 100 °C. Velikosti průměrných pórů u vzorku A1, A2 a A3 jsou srovnatelné.

U zjišťování tlakové charakteristiky vzorků bylo jednoznačně nejlepších hodnot naměřeno také u vzorku A2, což potvrzuje i vypočítaná permeabilita. Lze tedy konstatovat, že teplota použitá při výrobě vzorku A2 je optimální a bude použita při výrobě vzorků následující série.

Vzhledem k velkému množství nanovláken v membráně byly další série připravovány z vrstev s nižší plošnou hmotností. Cílem bylo snížení nákladů na výrobu membrány – k filtraci dochází pouze na povrchu, další hmota filtru již není důležitá. Následná série „B“ však selhala, neboť nebylo možné oddělit membránu od pomocného papírového podkladu. Série „C“ se proto zaměřila na volbu podkladové vrstvy, kterou je možné použít k lisování i k následnému mechanickému držení nanovlákněné membrány bez nutnosti oddělování.

Celkově série „C“ obsahovala pět vzorků, které byly zalisovány v odlišných podkladových vrstvách. Při lisování byla použita teplota vyhodnocená jako optimální sérií „A“. Jednalo se o teplotu 100°C, kterou jsme získali zprůměrováním použitých teplot čelistí při lisování vzorku A2. Proběhlo deset měření u každého vzorku. Dále byly vzorky podrobeny laboratorním zkouškám a naměřená data statisticky vyhodnocena.

Velikost maximálního pórů pod 1 μm splňují první čtyři vzorky (C1, C2, C3 a C4), u vzorku C5 byla naměřena velikost maximálního pórů větší jak 1 μm , z tohoto důvodu byla podkladová netkaná textilie typu spunbond označena jako nevyhovující pro výrobu nanovláknenné membrány. Vzorek C2 a C3 na textilním podkladu typu meltblown vyšly z tohoto experimentu s nejlepšími výsledky. U vzorku C3 však bylo použito dvojnásobné množství nanovláknenných vrstev za předpokladu zmenšení velikosti póru v membráně. Oproti vzorku C2, který byl vyroben za stejných podmínek s použitím čtyř nanovláknenných vrstev, došlo ke zmenšení pórů o necelých 10% a z ekonomického hlediska vzorek C3 zamítáme. Z naměřených dat průměrného póru lze jednoznačně konstatovat, že ani podkladová vrstva nemá výraznější vliv na velikost průměrného póru. Podkladovým materiálem je výrazně ovlivněna pouze velikost maximálního póru a právě velikost maximálního póru je pro filtraci podstatnější.

Tlaková charakteristika dopadla nejprůzračněji pro vzorek C5, u kterého byla naměřena největší velikost maximálního póru, a vzorek C2. Tento jev potvrzuje předpoklad, že se snižující velikostí pórů v nanovláknenné membráně se zvyšuje tlakový spád. Tlakovou charakteristiku potvrzuje i vypočítaná permeabilita vzorků, která došla ke stejnému závěru.

Pro statistické zpracování dat byla v diplomové práci použita znalost programu MS Excel, v němž byla zpracována základní statistická analýza a grafy. Z výsledků měření je patrné, že vyrobená nanovláknenná membrána odpovídá svými parametry velikosti pórů komerčně vyráběné membráně a přináší výrazně menší odpor vůči toku (vyšší propustnost). Takto připravené materiály byly připraveny pro praktickou zkoušku v dočišťovacím zařízení odpadových vod firmy BMTO s.r.o. V době odevzdání práce ještě nebyly známy výsledky. Klíčová je zejména schopnost čištění membrán v průběhu procesu filtrace a jejich mechanická stabilita.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Schreiberová L. a kol.: *Chemické inženýrství I.*, 3. vydání, Praha, VŠCHT, 2011, 294 s., ISBN 978-80-7080-778-1.
- [2] Hrůza J.: *Automobilové filtry*, [přednáška], Liberec, TUL, 2009.
- [3] Elmarco, Nanofor live [online] [cit. 5.8.2013] Dostupné na: <http://www.elmarco.com/application-areas/liquid-filtration/>.
- [4] Wakeman R. J., Tarleton E.S.: *Filtration*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 1999, ISBN 1856173453.
- [5] Hrůza J.: *Filtrace a filtrační materiály*, [přednáška]. Liberec: TUL.
- [6] Bindzar J. a kol.: *Základy úpravy a čištění vod*, 1. vydání, Praha, VŠCHT, 2009, 251 s., ISBN 978-80-7080-729-3.
- [7] Hokr M.: *Transportní procesy*, Fakulta mechatroniky, TUL, [online] [cit. 5.8.2013] Dostupné na: http://www.nti.tul.cz/cz/images/3/3e/Hokr_TRP_skripta_05-09-23.pdf.
- [8] Palatý Z.: *Membránové procesy*, 1. vydání, Praha, VŠCHT, 2012, 296 s., ISBN 978-80-7080-808-5.
- [9] Alfa laval, *Membránové procesy* [online], [cit. 5.8.2013] Dostupné na: http://local.alfalaval.com/cs-cz/produkty/separace/filtrace/Documents/Membranova_filtrace_CS.pdf.
- [10] Jelínek L.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, 1. vydání, VŠCHT, 2009, 169 s., ISBN 978-80-7080-705-7.
- [11] Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, 1991.
- [12] Hrůza J.: *Zlepšování filtračních vlastností vláknenných materiálů*, Disertační práce, TUL, Liberec, 2006.
- [13] Hübner P. a kol.: *Úprava vody pro průmyslové účely*, 1. vydání, VŠCHT, Praha, 2006, 132 s., ISBN 80-7080-624-9.
- [14] Pall Corporation [online] [cit. 16.10.2013] Dostupné na: <http://www.pall.com/main/graphic-arts/how-crossflow-filtration-works.page>.
Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry, Journal of Membrane Science 286, 2006, NY.

- [15] Merkmillipore[online] [cit. 13.11.2013] Dostupné na:
http://www.millipore.com/membrane/flx4/filter_properties_hm.
- [16] Bílek P.: *Experimentální výzkum filtračních procesů s využitím nanovláken*, TUL, 2011. [online] [cit. 16.11.2013] Dostupné na:
http://www.nti.tul.cz/cz/images/4/4c/Seminar_prezentace_podzim_2011.pdf.
- [17] Lukáš D.: *Elektrostatic spinning of nanofibers* [online] [cit. 20.11.2013] Dostupné na: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/data/2008-08-18/13-28-30.pdf>.
- [18] Růžicková J.: *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*, 1. vydání, Liberec, 2004, 54s., ISBN 80-708-3867-1.
- [19] Košťáková E.: *Úvod do elektrostatického zvlákňování*, prezentace, [online] [cit. 20.11.2013] Dostupné na:
http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/5.%20prednaska%20TNA_kombinovane%20studium%20LS%20šk.rok%202009-10_Eva%20Kostakova,%20KNT,%20FT,%20TUL.pdf.
- [20] Technická univerzita v Liberci [online] [cit. 24.11.2013] Dostupné na:
<http://artec.tul.cz/?content=upload/ARTEC-kapitola6-sidlof-hruza.pdf&lang=cs>.
- [21] Wagner J.: *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*, second edition, revision 2., November 2001.
- [22] Ramakrishna S.: *Introduce to Electrospinning and Nanofibers*. WorldScientificPublishing, 2005. ISBN 981-256-415-2.
- [23] Neckář B.: *Morfologie a strukturní mechanika obecných vláknenných útvarů*,
- [24] Bear, J.: *Dynamicsoffluids in porous media*. Israel: Dover Publications, 1988. stránky 12-15. ISBN-13: 978-0486656755.
- [25] ASTM F 316-03. Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. American Standard, ASTM Intenational 2005.
- [26] Aleshaya J., GuptaK. : Characterization of pore structure of filtration media [skripta online]. 83 Brown Road, Ithaca, NY 14850, 2002
http://www.advancedporometer.com/publications/docs/Characterization_of_pore_2002.pdf
- [27] TUL – CXI [online] [cit. 3.12.2013] Dostupné na:
<https://int.cxi.tul.cz/cs/node/93>.
- [28] Water treatment solutions LENNTECH [online] [cit. 23.12.2013] Dostupné na:

<http://www.lenntech.com/library/fine/bubble/bubble-point.htm>.

- [29] Voplakalová A.: *Hodnocení velikosti pórů nanovlákněné vrstvy a možnosti jejího ovlivnění*, Diplomová práce, TUL, Liberec, 2011.
- [30] Spektrumlabs.com [online] [cit. 30.12.2013] Dostupné na:
<http://www.spectrumlabs.com/filtration/Edge.html>.

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Typy filtrace podle velikosti odseparovaných částic [6]</i>	15
<i>Tabulka 2: Parametry použitého materiálu</i>	41
<i>Tabulka 3: Přehled měřených vzorků</i>	43
<i>Tabulka 4: Parametry lisovacího stroje</i>	44
<i>Tabulka 5: Parametry přístroje Makropulos 55 [25],[27]</i>	46
<i>Tabulka 6: Velikost maximálního póru komerčně dostupné membrány</i>	48
<i>Tabulka 7: Výsledky velikost póru vzorků série „A“</i>	49
<i>Tabulka 8: Tlaková charakteristika série „A“</i>	51
<i>Tabulka 9: Permeabilita série „A“</i>	53
<i>Tabulka 10: Velikost maximálního a průměrného póru</i>	55
<i>Tabulka 11: Tlaková charakteristika vzorku C1, C2, C3</i>	57
<i>Tabulka 12: Tlaková charakteristika vzorku C4 a C5</i>	57
<i>Tabulka 13: Permeabilita série „C“</i>	59

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Základní uspořádání filtračního zařízení [1]</i>	14
<i>Obrázek 2: Přehled typů filtrace a příklady odseparovaných částic</i>	15
<i>Obrázek 3: Porovnání koláčové a hloubkové filtrace[1]</i>	16
<i>Obrázek 4: Mechanismy filtrace [4]</i>	18
<i>Obrázek 5: Definice pórů z filtračního hlediska [2]</i>	19
<i>Obrázek 6: Schematické znázornění distribuce velikosti pórů [8]</i>	20
<i>Obrázek 7: Princip metody bublinkového testu [8]</i>	21
<i>Obrázek 8:Graf modifikované metody bublinkového testu – maximální pór (modrá), průměrný pór (červená)</i>	22
<i>Obrázek 9: Schematické rozdělení pórů vzhledem k jejich propustnosti: uzavřené (closed), slepé (blind) a průchozí (through) póry [26]</i>	22
<i>Obrázek 10: Schematické znázornění membránové filtrace [8]</i>	26
<i>Obrázek 11: Schéma reverzní osmózy[8]</i>	28
<i>Obrázek 12: Schematický řez a) asymetrickou b) symetrickou membránou [10]</i>	28
<i>Obrázek 13: Schematické znázornění uspořádání membránové separace a) dead-end a b) cross-flow [30]</i>	30
<i>Obrázek 14: Schéma deskového modulu [8]</i>	31
<i>Obrázek 15: Schéma spirálově vinutého modulu [6]</i>	31
<i>Obrázek 16: Schéma elektrostatického zvlákňování [19]</i>	36

<i>Obrázek 17: Princip zvláknování pomocí metody NanospiderTM [20]</i>	38
<i>Obrázek 18: Nanovláknenná vrstva od firmy Nanovia</i>	41
<i>Obrázek 19: SEM snímky membrány z PA6</i>	42
<i>Obrázek 20: a) Lisovací stroj, b) Detailní náhled umístění lisovaného vzorku</i>	44
<i>Obrázek 21: Makropulos 55</i>	46
<i>Obrázek 22: Umístění vzorku filtru ve filtračním držáku přístroje Makropulos 55 [28]</i>	46
<i>Obrázek 23: Schéma přístroje Makropulos [29]</i>	47
<i>Obrázek 24: Graf: Série „A“ – Velikost naměřeného póru</i>	50
<i>Obrázek 25: Graf: série „A“ - Tlaková charakteristika</i>	52
<i>Obrázek 26: Graf: série „A“ - Permeabilita vzorků</i>	53
<i>Obrázek 27: Graf. Série „C“ – Velikost naměřeného póru</i>	56
<i>Obrázek 28: Graf: Série „C“ – Tlaková charakteristika membrány</i>	58
<i>Obrázek 29: Graf Série „C“ – Permeabilita vzorků</i>	59

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č.1	Naměřené velikost pórů komerčně dostupné membrány, vzorků série „A“ a „C“
Příloha č.2	Permeabilita vzorků série „A“ a „C“ a komerčně dostupné membrány
Příloha č.3	Naměřené hodnoty velikosti póru z přístroje Makropulos 55 + grafy z měření série „A“
Příloha č.4	Naměřené hodnoty velikosti póru z přístroje Makropulos 55 + grafy z měření série „C“ - pouze na CD
Příloha č.5	Naměřené hodnoty velikosti póru komerčně dostupné membrány přístroje Makropulos 55 + grafy

Příloha č.1

Tabulka: Velikost póru komerčně dostupné membrány

Komerčně dostupná membrána		
Velikost pórů		
	Max	Průměr
1.	1,63	
2.	0,61	
3.	0,82	0,29
4.	0,68	
5.	0,98	
Průměr	0,944	
Sm.odch.	0,366	
Interval spolehlivosti	<0,658;1,33>	

Tabulka: Velikost maximálního a průměrného póru série „A“

Velikost maximálního a průměrného póru [μm]						
	A1		A2		A3	
Počet měření	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore
1	2,45	0,38	0,89	0,36	1,23	0,34
2	0,87	0,44	0,98	0,36	0,89	0,33
3	0,89	0,38	1,03	0,38	0,87	0,36
Průměr	1,403	0,4	0,967	0,367	0,996	0,343
Směrodatná odchylka	0,740	0,028	0,058	0,009	0,165	0,012
Interval spolehlivosti	52,74	7,071	5,99	2,57	4,09	3,63

Tabulka: Velikost maximálního a průměrného póru série „C“

Velikost maximálního a průměrného póru [μm]										
	C1		C2		C3		C4		C5	
Počet měření	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore	Max pore	Mean pore
1.	0,65	0,48	0,93	0,53	0,82	0,5	0,98	0,52	0,98	0,52
2.	0,83	0,48	0,8	0,47	0,85	0,47	0,98	0,61	0,85	0,48
3.	0,82	0,49	0,96	0,54	0,85	0,48	0,98	0,58	0,93	0,49
4.	0,98	0,54	0,89	0,53	0,61	0,38	0,98	0,53	1,31	0,52
5.	1,09	0,61	0,78	0,4	0,7	0,38	0,98	0,52	1,15	0,52
6.	0,78	0,45	0,89	0,55	0,89	0,49	0,83	0,48	1,09	0,52
7.	0,75	0,41	0,93	0,52	0,73	0,41	0,98	0,48	1,23	0,52
8.	0,93	0,56	0,73	0,35	0,82	0,47	0,98	0,5	1,15	0,53
9.	0,93	0,53	0,8	0,41	0,78	0,44	0,98	0,52	1,15	0,52
10.	0,85	0,54	0,89	0,46	0,78	0,31	0,98	0,53	1,15	0,52
Průměr	0,861	0,509	0,86	0,476	0,783	0,433	0,965	0,527	1,099	0,514
Rozptyl	0,01581	0,003388	0,0053	0,004364	0,006979	0,003779	0,00225	0,001668	0,019654	0,000249
Sm.odch.	0,119285	0,055218	0,072801	0,06606	0,079253	0,058318	0,045	0,0387	0,133	0,014967
Variační koeficient	0,138543	0,108483	0,084652	0,13878	0,101217	0,134684	0,046632	0,073516	0,121019	0,029118
MIN	0,65	0,41	0,73	0,35	0,61	0,31	0,83	0,48	0,85	0,48
MAX	1,09	0,61	0,96	0,55	0,89	0,5	0,98	0,61	1,31	0,53

Příloha č.2

Tabulka: Permeabilita série „A“

	Permeabilita vzorku A1 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]			Permeabilita vzorku A2 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]		Permeabilita vzorku A3 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]		
	Počet měření			Počet měření		Počet měření		
Tlakový spád [bar]	1	2	3	1	2	1	2	3
0,5	1,10423E-05	8,67617E-06	7,09868E-06	8,28169E-06	8,67605E-06	7,88732E-06	6,70422E-06	4,73239E-06
1	7,96E-06	8,75E-06	7,76E-06	8,56E-06	9,15E-06	7,56E-06	6,57E-06	3,98E-06
1,5	7,36E-06	9,24E-06	8,57E-06	1,02E-05	9,64E-06	8,3E-06	7,5E-06	3,75E-06
2	7,4E-06	8E-06	8,41E-06	1,04E-05	9,32E-06	8,41E-06	7,8E-06	3,45E-06
2,5	7,12E-06	7,45E-06	8,18E-06	1,06E-05	9E-06	8,43E-06	7,61E-06	3,35E-06
3	7,09E-06	6,68E-06	7,98E-06	1,1E-05	9,29E-06	8,67E-06	7,57E-06	3,65E-06
3,5	7,09E-06	6,79E-06	7,98E-06	1,1E-05	9,35E-06	8,81E-06	7,68E-06	3,93E-06
4	7,16E-06	6,94E-06	7,94E-06	1,11E-05	9,31E-06	8,89E-06	7,79E-06	4,1E-06
4,5	7,08E-06	7,08E-06	7,79E-06	1,12E-05	9,25E-06	8,92E-06	7,93E-06	4,2E-06
5	7,12E-06	7,34E-06	7,47E-06	1,14E-05	9,36E-06	9,01E-06	8,02E-06	4,25E-06
5,5	6,86E-06	7,37E-06	7,21E-06	1,15E-05	9,38E-06	9,1E-06	8,12E-06	4,41E-06
6	6,68E-06	7,44E-06	7,11E-06	1,18E-05	9,34E-06	9,19E-06	8,28E-06	4,63E-06
6,5		7,58E-06	7,07E-06					4,9E-06
7		7,66E-06	7,02E-06					5,04E-06
Průměr	7,49562E-06	7,6428E-06	7,68576E-06	1,05876E-05	9,25569E-06	8,59938E-06	7,63101E-06	4,16972E-06
Sm. odchylka	1,11067E-06	7,41231E-07	5,05252E-07	1,05642E-06	2,24985E-07	4,79207E-07	4,9783E-07	5,08662E-07
95 % IS	6,2841E-07	3,88274E-07	2,64662E-07	5,97716E-07	1,27295E-07	2,71132E-07	2,81669E-07	2,66448E-07

Tabulka: Permeabilita série „C“

Permeabilita vzorku C1 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]										
	Počet měření									
Tlakový spád [bar]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	2,3662E-06	8,67605E-06	9,85915E-06	1,26197E-05	7,49296E-06	8,28169E-06	7,88732E-06	1,38028E-05	1,02535E-05	5,52113E-06
1	2,19E-06	1,15E-05	1,13E-05	1,49E-05	8,95E-06	8,95E-06	8,56E-06	1,61E-05	1,19E-05	6,57E-06
1,5	2,01E-06	1,35E-05	1,29E-05	1,61E-05	1,18E-05	1,06E-05	9,91E-06	1,63E-05	1,37E-05	8,17E-06
2	2,03E-06	1,39E-05	1,34E-05	1,59E-05	1,2E-05	1,05E-05	9,83E-06	1,56E-05	1,37E-05	8,92E-06
2,5	1,96E-06	1,42E-05	1,37E-05	1,52E-05	1,23E-05	1,07E-05	1,02E-05	1,46E-05	1,39E-05	9,74E-06
3	1,93E-06	1,42E-05	1,36E-05	1,49E-05	1,23E-05	1,12E-05	1,07E-05	1,43E-05	1,36E-05	1,05E-05
3,5	1,91E-06	1,43E-05	1,36E-05	1,45E-05	1,17E-05	1,13E-05	1,07E-05	1,4E-05	1,35E-05	1,08E-05
4	1,84E-06	1,43E-05	1,35E-05	1,44E-05	1,14E-05	1,12E-05	1,07E-05	1,37E-05	1,37E-05	1,09E-05
4,5	1,89E-06		1,38E-05	1,44E-05	1,16E-05	1,14E-05	1,09E-05	1,36E-05	1,36E-05	1,13E-05
5	1,97E-06				1,18E-05	1,15E-05	1,12E-05	1,38E-05	1,39E-05	1,18E-05
5,5	1,97E-06									
6	2,12E-06									
6,5	2,28E-06									
7	2,33E-06									
Průměr	2,05595E-06	1,30883E-05	1,28369E-05	1,4761E-05	1,1121E-05	1,05533E-05	1,00432E-05	1,45962E-05	1,31716E-05	9,41414E-06
Sm. odchylka	1,64855E-07	1,88037E-06	1,27121E-06	9,55824E-07	1,50703E-06	1,02687E-06	1,00226E-06	9,879E-07	1,11076E-06	1,98696E-06
95 % IS	8,63545E-08	1,30301E-06	8,30508E-07	6,2446E-07	9,34051E-07	6,36451E-07	6,21194E-07	6,12296E-07	6,88445E-07	1,23151E-06

Permeabilita vzorku C2 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]										
	Počet měření									
Tlakový spád [bar]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	1,81408E-05	9,85915E-06	1,97183E-05	2,12958E-05	1,45915E-05	2,48451E-05	2,48451E-05	1,02535E-05	1,45915E-05	1,6169E-05
1	2,19E-05	1,43E-05	2,31E-05	2,37E-05	1,67E-05	2,35E-05	2,35E-05	1,21E-05	1,73E-05	1,95E-05
1,5	2,22E-05	1,5E-05	2,25E-05	2,3E-05	1,74E-05	2,34E-05	2,34E-05	1,38E-05	1,75E-05	1,99E-05
2	2,07E-05	1,53E-05	2,1E-05	2,14E-05	1,71E-05	2,14E-05	2,14E-05	1,39E-05	1,7E-05	1,89E-05
2,5	2E-05	1,52E-05	2,04E-05	2,06E-05	1,68E-05	2,07E-05	2,07E-05	1,39E-05	1,65E-05	1,82E-05
3	1,95E-05	1,52E-05	1,97E-05	2,01E-05	1,69E-05	2,02E-05	2,02E-05	1,36E-05	1,63E-05	1,81E-05
3,5	1,98E-05	1,51E-05	1,97E-05	2,01E-05	1,67E-05	2,02E-05	2,02E-05	1,36E-05	1,61E-05	1,78E-05
4		1,51E-05			1,7E-05			1,35E-05	1,59E-05	1,78E-05
4,5		1,5E-05						1,36E-05		
5										
Průměr	2,03287E-05	1,44623E-05	2,08535E-05	2,14574E-05	1,66647E-05	2,2024E-05	2,2024E-05	1,31441E-05	1,64153E-05	1,83166E-05
Sm. odchylka	1,30386E-06	1,64955E-06	1,30824E-06	1,29818E-06	8,13119E-07	1,73594E-06	1,73594E-06	1,13946E-06	8,74279E-07	1,09698E-06
95 % IS	9,65894E-07	1,07769E-06	9,69143E-07	9,6169E-07	5,63453E-07	1,28598E-06	1,28598E-06	7,44435E-07	6,05833E-07	7,60154E-07

Permeabilita vzorku C3 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]										
	Počet měření									
Tlakový spád [bar]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	1,41972E-05	1,41972E-05	1,45915E-05	9,46479E-06	9,85915E-06	1,49859E-05	7,49296E-06	1,38028E-05	1,06479E-05	7,49296E-06
1	1,79E-05	1,79E-05	1,79E-05	1,05E-05	1,13E-05	1,93E-05	7,16E-06	1,61E-05	1,17E-05	8,36E-06
1,5	1,87E-05	1,83E-05	1,82E-05	1,23E-05	1,27E-05	1,94E-05	8,3E-06	1,67E-05	1,31E-05	1,03E-05
2	1,82E-05	1,81E-05	1,82E-05	1,25E-05	1,31E-05	1,84E-05	8,61E-06	1,62E-05	1,32E-05	1,02E-05
2,5	1,78E-05	1,77E-05	1,77E-05	1,28E-05	1,34E-05	1,78E-05	8,92E-06	1,56E-05	1,35E-05	1,08E-05
3	1,76E-05	1,73E-05	1,74E-05	1,29E-05	1,32E-05	1,77E-05	9,15E-06	1,55E-05	1,33E-05	1,14E-05
3,5	1,73E-05	1,73E-05	1,73E-05	1,28E-05	1,32E-05	1,74E-05	9,29E-06	1,52E-05	1,32E-05	1,13E-05
4	1,75E-05		1,76E-05	1,27E-05	1,32E-05		9,1E-06	1,5E-05	1,31E-05	1,13E-05
4,5				1,28E-05	1,33E-05		9,07E-06	1,52E-05	1,31E-05	1,13E-05
5				1,31E-05	1,35E-05		9,14E-06		1,34E-05	1,15E-05
Průměr	1,74051E-05	1,72757E-05	1,73591E-05	1,21996E-05	1,26783E-05	1,78733E-05	8,62399E-06	1,54915E-05	1,28193E-05	1,03999E-05
Sm. odchylka	1,28385E-06	1,30479E-06	1,09579E-06	1,14272E-06	1,10901E-06	1,37712E-06	7,08602E-07	7,96722E-07	8,58097E-07	1,32247E-06
95 % IS	8,89648E-07	9,66583E-07	7,59333E-07	7,08253E-07	6,87361E-07	1,02017E-06	4,39188E-07	5,20516E-07	5,31844E-07	8,19663E-07
Permeabilita vzorku C4 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]										
	Počet měření									
Tlakový spád [bar]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	1,34084E-05	1,38028E-05	1,1831E-05	1,45915E-05	1,30141E-05	1,14366E-05	1,30141E-05	1,30141E-05	1,22253E-05	1,22253E-05
1	1,51221E-05	1,61169E-05	1,25354E-05	1,67139E-05	1,49231E-05	1,13415E-05	1,51221E-05	1,5321E-05	1,29333E-05	1,29333E-05
1,5	1,5528E-05	1,6465E-05	1,3654E-05	1,7403E-05	1,5395E-05	1,1914E-05	1,6064E-05	1,5796E-05	1,419E-05	1,3922E-05
2	1,50979E-05	1,64152E-05	1,39833E-05	1,72258E-05	1,53006E-05	1,19567E-05	1,58072E-05	1,54019E-05	1,3882E-05	1,39833E-05
2,5	1,45639E-05	1,5873E-05	1,41548E-05	1,64458E-05	1,50548E-05	1,22729E-05	1,57094E-05	1,53821E-05	1,42366E-05	1,39912E-05
3	1,42469E-05	1,58299E-05	1,41093E-05	1,63805E-05	1,5004E-05	1,23198E-05	1,58299E-05	1,53482E-05	1,39716E-05	1,40405E-05
3,5	1,39954E-05	1,56034E-05	1,39954E-05	1,6199E-05	1,48888E-05	1,21492E-05	1,5663E-05	1,52461E-05	1,4055E-05	1,38763E-05
4	1,37842E-05	1,54151E-05	1,39946E-05	1,58886E-05	1,47838E-05	1,21532E-05	1,54677E-05	1,51521E-05	1,39946E-05	1,38894E-05
4,5	1,35992E-05		1,41658E-05		1,50157E-05	1,23242E-05		1,53463E-05	1,40241E-05	1,39769E-05
5	1,39899E-05					1,26166E-05				
Průměr	1,43336E-05	1,56902E-05	1,36027E-05	1,6356E-05	1,48199E-05	1,20485E-05	1,53347E-05	1,5112E-05	1,37236E-05	1,36487E-05
Sm. odchylka	6,79975E-07	7,91133E-07	7,89657E-07	8,17384E-07	6,6386E-07	3,8008E-07	9,14916E-07	7,60136E-07	6,42042E-07	5,97455E-07
95 % IS	4,21445E-07	5,48217E-07	5,159E-07	5,66407E-07	4,33714E-07	2,35572E-07	6,33993E-07	4,96613E-07	4,1946E-07	3,9033E-07

Permeabilita vzorku C5 [m ² .Pa ⁻¹ .sec ⁻¹]										
	Počet měření									
Tlakový spád [bar]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	1,81408E-05	1,22253E-05	1,85352E-05	2,28732E-05	2,52394E-05	2,48451E-05	2,52394E-05	2,44507E-05	2,48451E-05	2,24789E-05
1	2,05E-05	1,39E-05	1,99E-05	2,31E-05	2,49E-05	2,45E-05	2,41E-05	2,43E-05	2,49E-05	2,43E-05
1,5	2,05E-05	1,41E-05	2,01E-05	2,29E-05	2,4E-05	2,36E-05	2,37E-05	2,34E-05	2,37E-05	2,37E-05
2	1,92E-05	1,26E-05	1,87E-05	2,09E-05	2,18E-05	2,18E-05	2,17E-05	2,15E-05	2,18E-05	2,16E-05
2,5	1,83E-05	1,25E-05	1,79E-05	2E-05	2,07E-05	2,07E-05	2,07E-05	2,05E-05	2,08E-05	2,05E-05
3	1,8E-05	1,2E-05	1,76E-05	1,95E-05	2,01E-05	2,04E-05	2,03E-05	2E-05	2,02E-05	2E-05
3,5	1,76E-05	1,16E-05	1,72E-05	1,93E-05	2,04E-05	2,05E-05	2,04E-05	2,02E-05	2,02E-05	2,01E-05
4		1,15E-05	1,71E-05							
4,5		1,15E-05								
5		1,11E-05								
5,5										
Průměr	1,88754E-05	1,22949E-05	1,83808E-05	2,12179E-05	2,24405E-05	2,23263E-05	2,23036E-05	2,20639E-05	2,23518E-05	2,18081E-05
Sm. odchylka	1,11195E-06	9,60731E-07	1,07771E-06	1,56704E-06	2,03754E-06	1,78887E-06	1,85811E-06	1,7949E-06	1,92939E-06	1,60331E-06
95 % IS	8,23726E-07	5,95456E-07	7,46798E-07	1,16086E-06	1,50941E-06	1,32519E-06	1,37648E-06	1,32966E-06	1,42929E-06	1,18773E-06

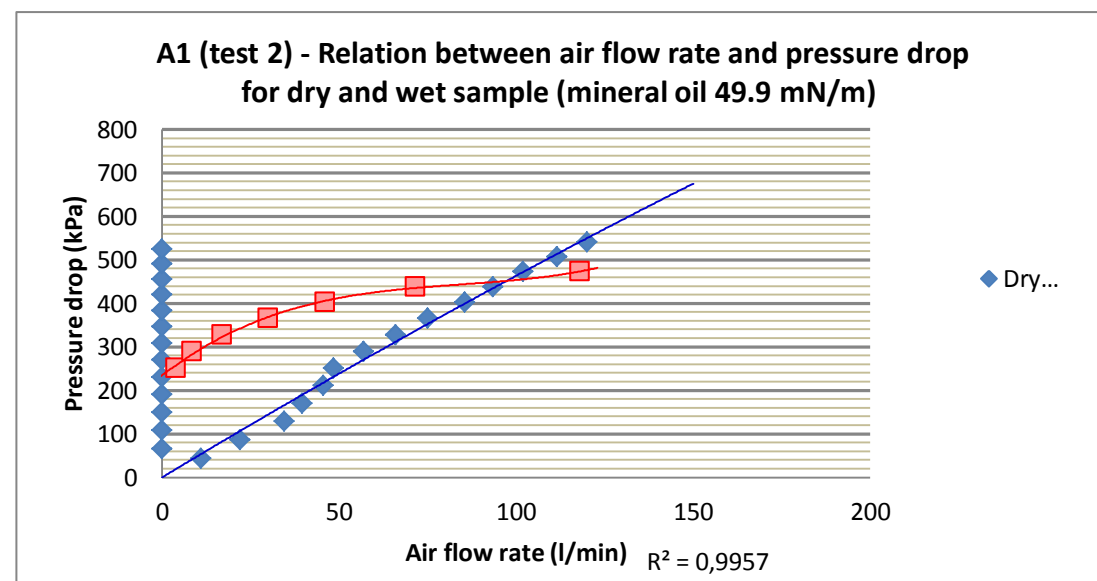
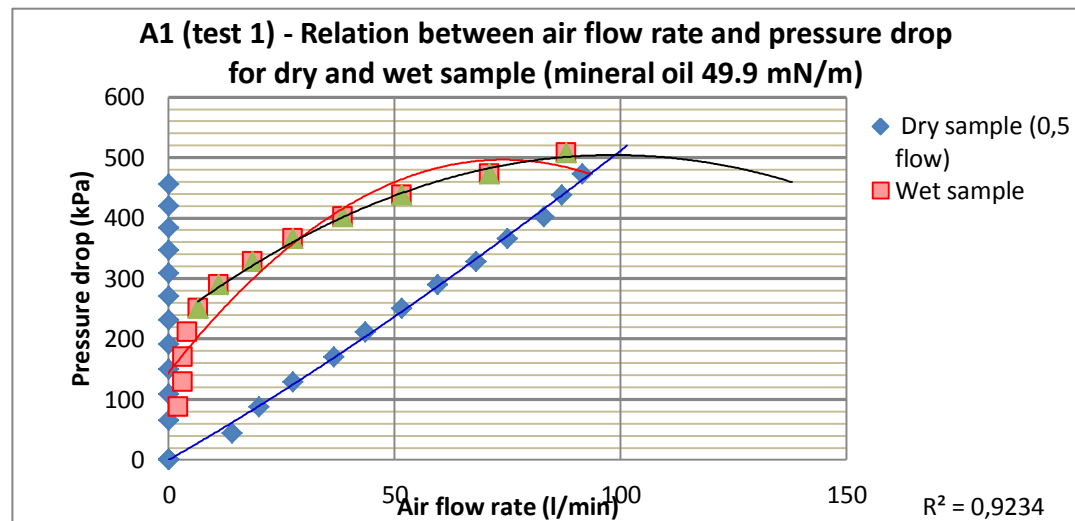
Tabulka: Permeabilita komerčně dostupné membrány

Permeabilita vzorku Membrána BMTO [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]			
Tlakový spád [bar]	Počet měření		
	1	2	3
0,5	4,73239E-06	1,97183E-06	3,5493E-06
1	5,17E-06	1,99E-06	3,18E-06
1,5	5,35E-06	2,01E-06	3,35E-06
2	5,47E-06	1,82E-06	3,34E-06
2,5	5,89E-06	1,72E-06	3,44E-06
3	6,13E-06	1,65E-06	3,65E-06
3,5	6,19E-06	1,61E-06	4,17E-06
4	6,42E-06	1,53E-06	4,26E-06
4,5	6,56E-06	1,46E-06	4,44E-06
5	6,78E-06	1,46E-06	4,63E-06
5,5		1,46E-06	
6		1,38609E-06	
6,5		1,36E-06	
7		1,37E-06	
Průměr	5,87048E-06	1,62002E-06	3,79093E-06
Sm. odchylka	6,31258E-07	2,28607E-07	4,93942E-07
95 % IS	3,91251E-07	1,19749E-07	3,06143E-07

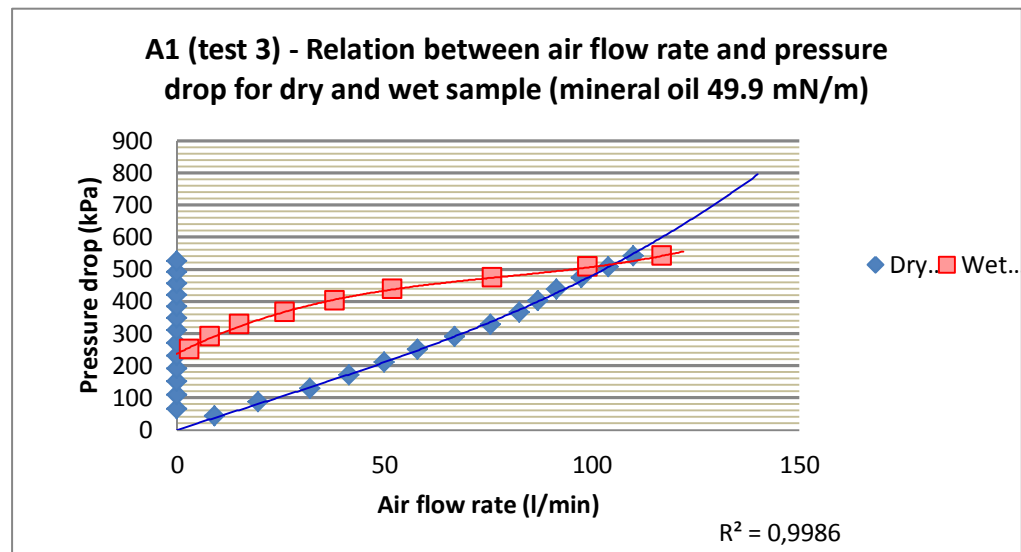
Příloha č. 3 - Série „A“ – Vzorek A1

Vzorek	A1	
	Test 1	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	28	
1	40	2
1,5	55	3
2	73	3
2,5	87	4
3	103	6,5
3,5	119	11
4	136	18,5
4,5	150	27,5
5	166	38,5
5,5	174	51,5
6	183	71

Vzorek	A1	
	Test 2	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	22	
1	44	
1,5	69	
2	79	
2,5	91	
3	97	4
3,5	114	8,5
4	132	17
4,5	150	30
5	171	46
5,5	187	71,5
6	204	118
6,5	223	150
7	240	

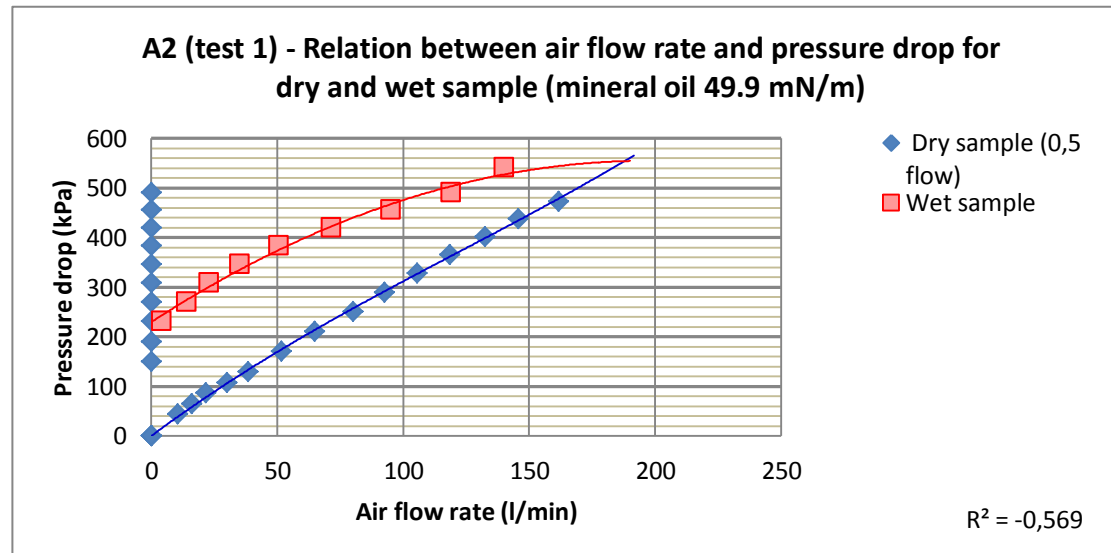


Vzorek	A1	
	Test 3	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	18	
1	39	
1,5	64	
2	83	
2,5	100	
3	116	3
3,5	134	8
4	151	15
4,5	165	26
5	174	38
5,5	183	52
6	195	76
6,5	208	99
7	220	117



Série „A“ – vzorek A2

Vzorek	A2	
	Test 1	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	21	
1	32	
1,5	43	
2	60	
2,5	76,5	4
3	103	14
3,5	129,5	23
4	160	35
4,5	185	50,5
5	211	71,5
5,5	237	95
6	265	119
6,5	291	
7	323	



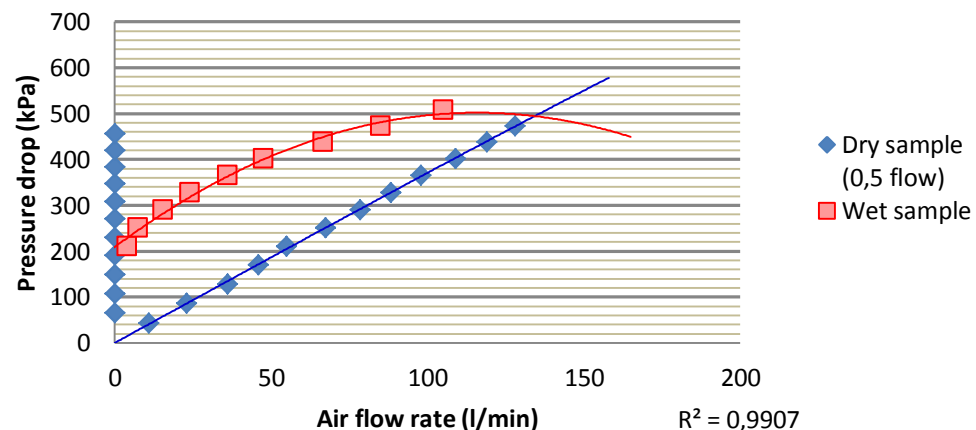
Vzorek A2 – test 2 –ztráta dat

Vzorek	A2	
	Test 3	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	22	
1	46	
1,5	72	
2	92	
2,5	110	4
3	135	7,5
3,5	157	15,5
4	176,5	24
4,5	196	36
5	218	47,5
5,5	238	66,5
6	256	85
6,5		105

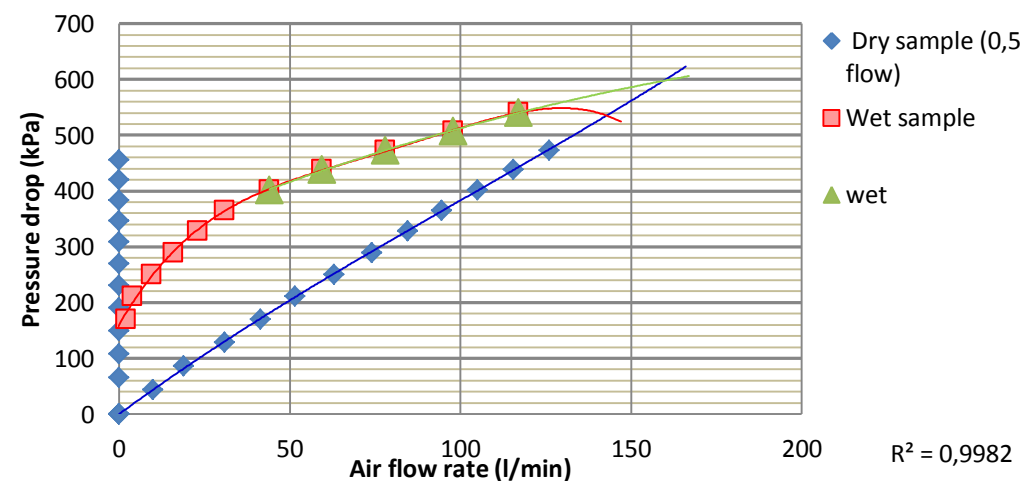
Série „A“ – Vzorek A3

Vzorek	A3	
	Test 1	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	20	
1	38	
1,5	62	
2	83	2
2,5	103	4
3	126	9,5
3,5	148	16
4	169	23
4,5	189	31
5	210	44
5,5	231	59,5
6	252	78
6,5		98
7		117

A2 (test 3) - Relation between air flow rate and pressure drop for dry and wet sample (mineral oil 49.9 mN/m)

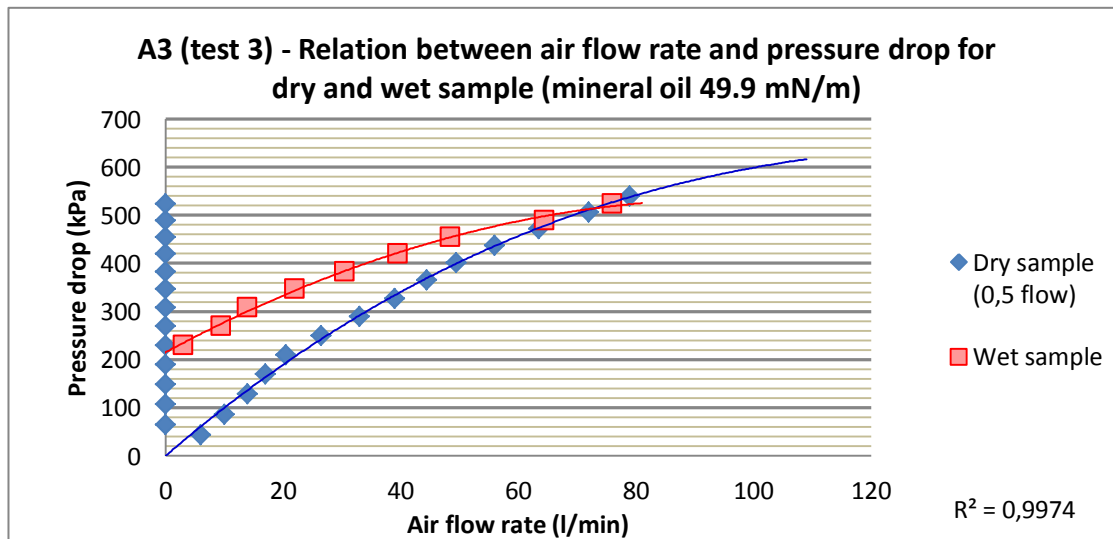
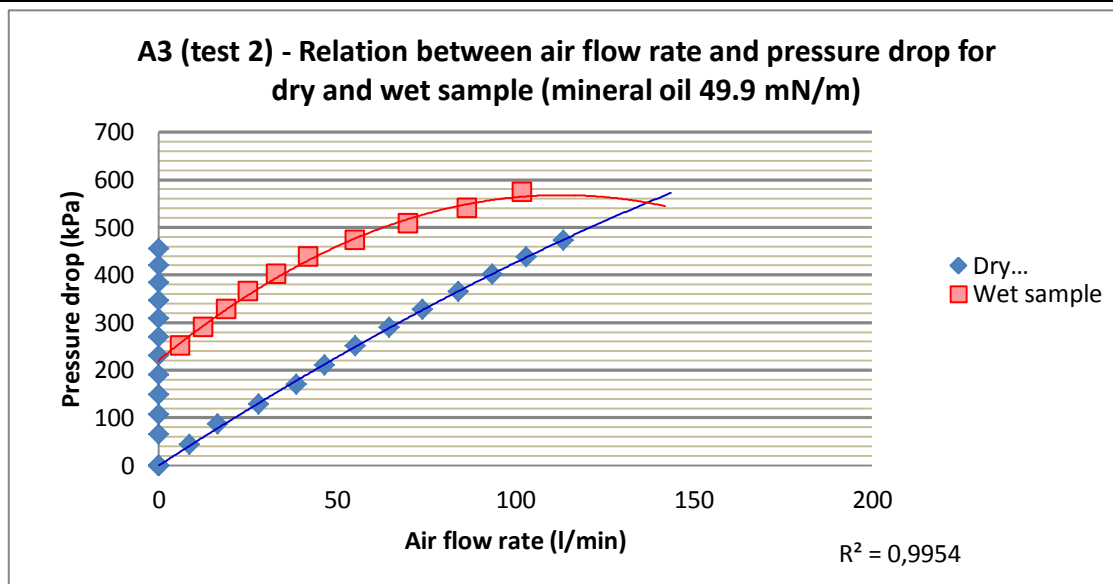


A3 (test 1) - Relation between air flow rate and pressure drop for dry and wet sample (mineral oil 49.9 mN/m)



Vzorek	A3	
	Test 2	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok MV [l/min]
0,5	17	
1	33	
1,5	56	
2	77	
2,5	93	
3	110	6
3,5	129	12,5
4	148	19
4,5	168	25
5	187	33
5,5	206	42
6	227	55
6,5		70

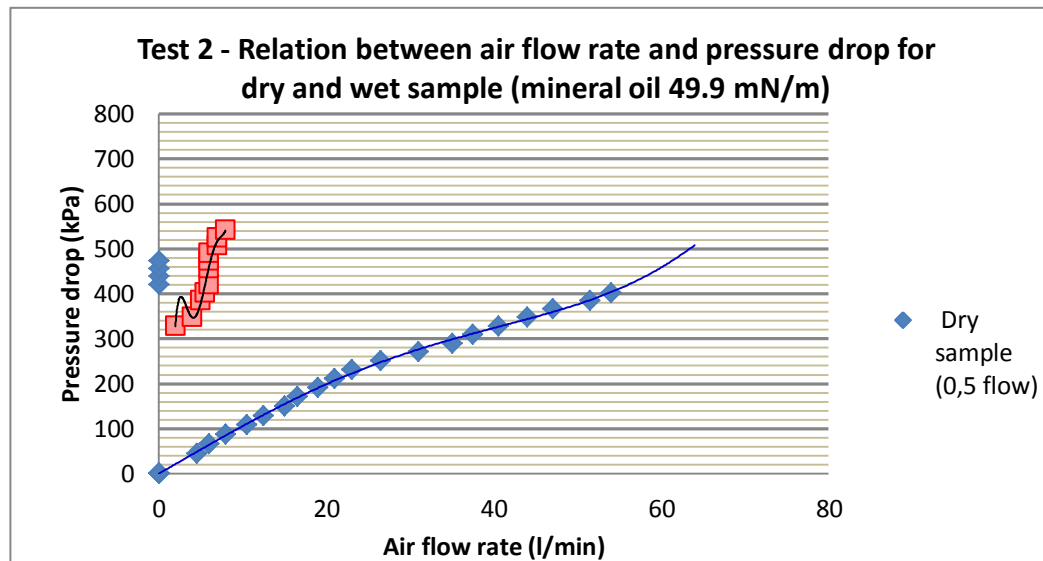
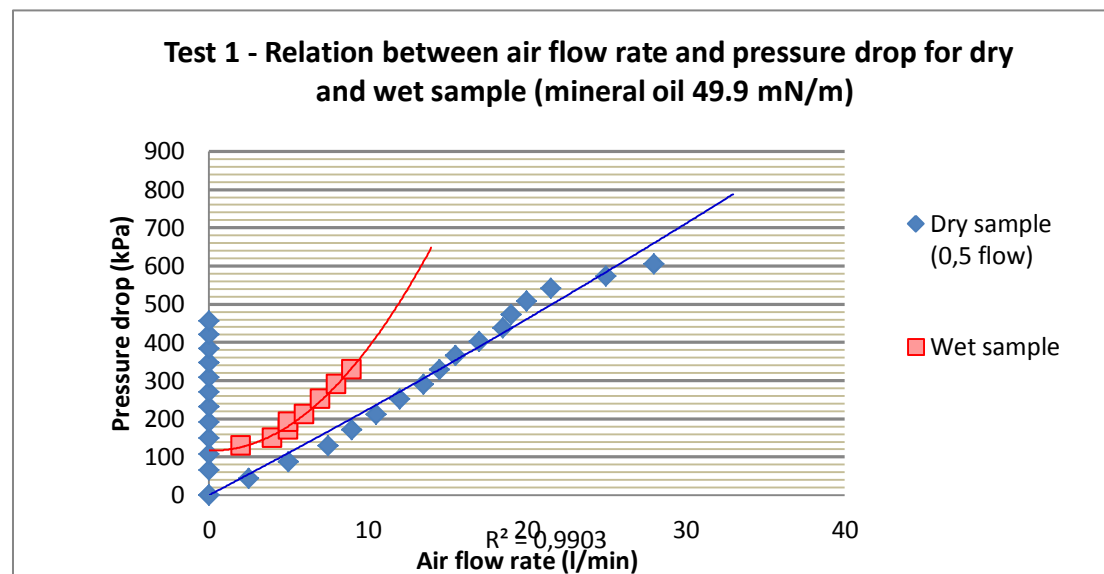
Vzorek	A3	
	Test 3	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok SV [l/min]
0,5	12	12
1	20	20
1,5	28	28
2	34	34
2,5	41	41
3	53	53
3,5	66	66
4	78	78
4,5	89	89
5	99	99
5,5	112	112
6	127	127
6,5	144	144



Příloha č.5

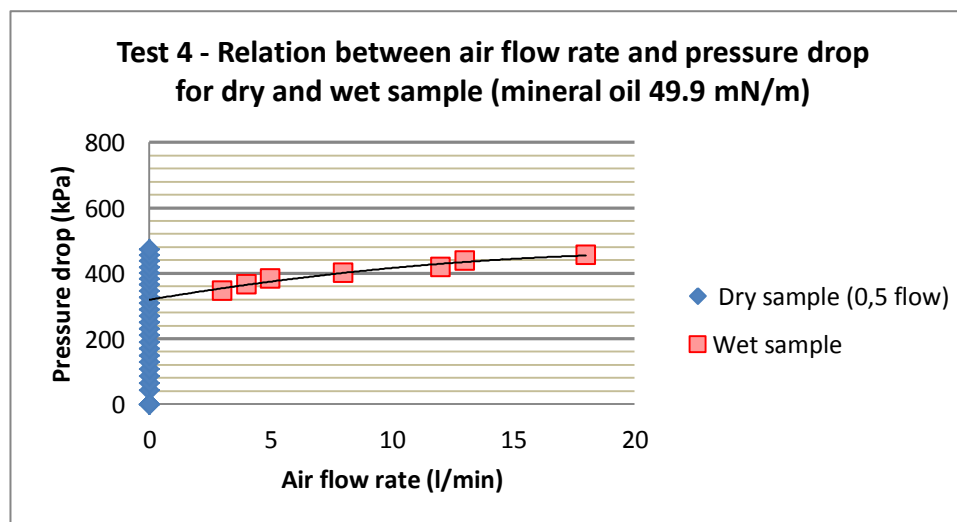
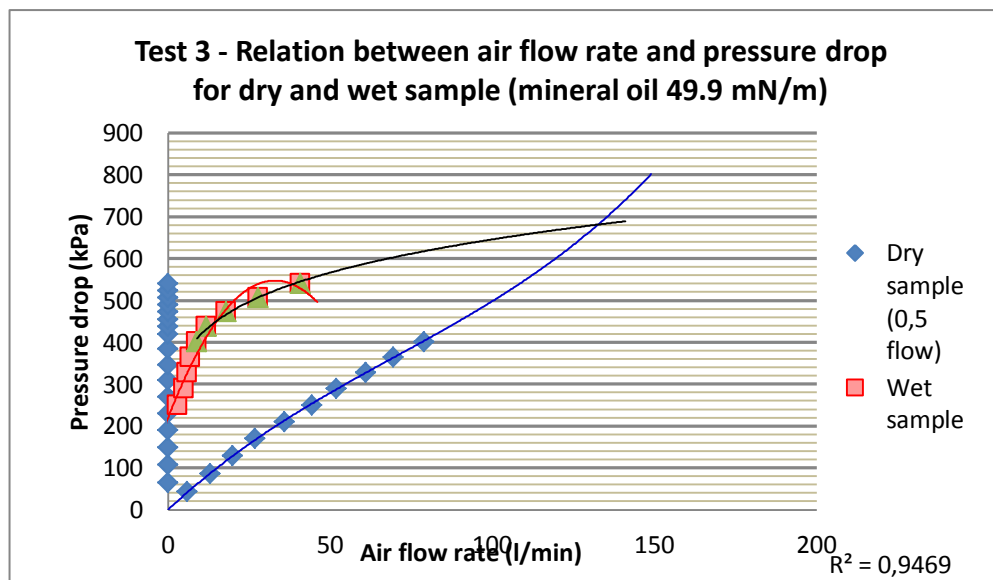
Vzorek	Membrána BMTO	
	Test 1	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok SV [l/min]
0,5	5	
1	10	
1,5	15	2
2	18	5
2,5	21	6
3	24	7
3,5	27	8
4	29	9
4,5	31	11
5	34	12
5,5	37	13
6	38	14
6,5	40	15

Vzorek	Membrána BMTO	
	Test 2	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok SV [l/min]
0,5	9	
1	16	
1,5	25	
2	33	
2,5	42	
3	53	
3,5	70	
4	81	2
4,5	94	4
5	108	5,5
5,5		6



Vzorek	Membrána BMTO	
	Test 3	
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]	Průtok SV [l/min]
0,5	12	
1	26	
1,5	40	
2	54	
2,5	72	
3	89	3
3,5	104	5
4	122	6
4,5	139	7
5	158	9
5,5		12
6		18
6,5		28
7		41

Vzorek	Membrána BMTO
	Test 4
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]
4	
4,25	3
4,5	4
4,75	5
5	8
5,25	12
5,5	13
5,75	18



Vzorek	Membrána BMT0
	Test 5
Tlakový spád [bar]	Průtok SV [l/min]
2	
2,25	1
2,5	2
3	3
3,25	4
3,5	4
3,75	5
4	5

